*Postverlagsort Würzburg 2*

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
**ERICH v. HOLST**

HERAUSGEGEBEN VON
**ERNST LAMLA**

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. v. FICKER
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE · A. KUHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL · H. REIN

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

**39. JAHRGANG** **HEFT 8** (ZWEITES APRILHEFT) **1952**

INHALT:

Seite

**AUFSÄTZE.**

Röntgenspektrum und Bindungszustand. Die $K\alpha$-Fluoreszenzstrahlung des Schwefels. Von A. FAESSLER und M. GOEHRING 169

Die Variabilität des Lebendigen. Von K. WACHHOLDER . . . 177

**KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.**

Der Mechanismus des Photolyse-Photosynthese-Systems der grünen Pflanzen. Erwiderung auf die Mitteilung von R. SCHENCK. Von O. WARBURG . . . . . 185

Zur nicht-linearen Elektrodynamik. Von K. BECHERT . . . 185

Über die gegenseitige Abgrenzung der unselbständigen und der selbständigen Stromleitung in Gasen. Von W. KLUGE . . 186

Voltaspannungen von Zinkoxyd-Anlaufschichten verschiedener Herstellungstemperaturen. Von R. HIRSCHBERG und E. LANGE . . . . . 187

Zur Theorie des Kriechens von Einkristallen. Von O. G. FOLBERTH und A. KOCHENDÖRFER . . . . . 187

Seite

Veränderungen von Chrysotilasbest im Elektronenmikroskop. Von W. NOLL und H. KIRCHER . . . . . 188

Die Löslichkeit homologer Reihen organischer Verbindungen. 2. Mitteilung: Das Löslichkeitsdekrement der Methylengruppe und die Funktionslöslichkeit in homologen Reihen. Von L. v. ERICHSEN . . . . . 189

Über im Pile bestrahltes Cystin. Von M. LIPP und H. WEIGEL 189

Abhängigkeit des Kressewurzelwachstums von meteorologischen Faktoren. Von E. NIEMANN . . . . . 190

Untersuchungen über Antibiotica aus höheren Pflanzen. V. Mitteilung: Hemmstoffe in Blättern und Blattstreu der Gramineen. Von A. G. WINTER und L. WILLEKE . . . . 190

Untersuchungen über die Beeinflussung der Samenkeimung durch Kaltwasserextrakte aus der Blattstreu verschiedener Gramineen. Von A. G. WINTER und E. SIEVERS . . . . . 191

Über das Studium der Mitochondrien der Tumorzellen. 2. Mitteilung. Von W. SEYFARTH . . . . . 192

## Grundriß der Botanik

Von Dr. **Otto Stocker,** Professor der Botanik an der Technischen Hochschule Darmstadt. Mit 303 Abbildungen. VIII, 264 Seiten. 1952. Ganzleinen DM 16.80

Inhaltsübersicht: Einleitung: **Historische und erkenntnismäßige Grundlagen.** — I. Geschichte. — II. Umgrenzung und Einteilung. — **A. Systematik (Taxonomie).** — I. Prinzipien. — II. Die Hauptgruppen des Pflanzenreiches. — **B. Morphologie.** — I. Zytologie. — II. Histologie und Organographie. — **C. Physiologie.** — I. Zellphysiologische Grundlagen. — II. Stoffwechselphysiologie. — III. Bewegungsphysiologie. — IV. Entwicklungsphysiologie. — **D. Ökologie.** — I. Anpassungen an besondere Standortsbedingungen. — II. Anpassungen an besondere Lebensweisen. — **E. Geobotanik (Pflanzengeographie).** — I. Floristik. — II. Soziologie. — **F. Quantenbiologie (Biophysik).** — Sachverzeichnis.

Während für die akademische Ausbildung in Botanik eine gute Auswahl von Lehrbüchern zur Verfügung steht, mangelt es an einem kurzgefaßten „Grundriß", welcher, über den Zweck eines Repetitoriums hinausgehend, die wesentlichen Tatsachen in ihrem wissenschaftlichen Zusammenhang, wie Kant sagt, „architektonisch" aufbaut und damit dem Studierenden eine wirksame Hilfe bei der Verarbeitung der Vorlesung und der Vorbereitung zum Examen bietet. Ein solcher Grundriß ist zunächst notwendig für die große Gruppe von Studierenden, welche, wie Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker, Land- und Forstwirte und Teile der Lehramtsanwärter, Botanik nur als Nebenfach zu betreiben haben und ihr deshalb nur eine beschränkte Zeit und Aufnahmefähigkeit widmen können. Ihnen kann nicht wohl zugemutet werden, sich selbst aus der Stofffülle eines Lehrbuches das Wesentliche auszusuchen und in einen Zusammenhang zu bringen. Für den Biologen im Hauptfach gilt im Beginn des Studiums dasselbe; auch er sollte zunächst einmal eine klare Wegleitung in das Gebiet erhalten, in welches er in der Folge an Hand der Lehrbücher in eigener Untersuchungsarbeit tiefer eindringen muß.
Im Mittelpunkt der Stoffauswahl stehen die einheitlichen Ordnungsprinzipien und Gesetzmäßigkeiten der allgemeinen Botanik, welche, die Genetik einschließend, in den beiden zentralen Abschnitten über Morphologie und Physiologie dargestellt werden. Die beiden einrahmenden kurzen Kapitel über Systematik und Ökologie sollen einen Eindruck von der Mannigfaltigkeit der Lebensformen und Lebensweisen vermitteln. Abschließende Hinweise auf Geobotanik und Quantenbiologie ordnen die Pflanze in den Makro- und Mikrokosmos der Gesamtnatur ein, während einleitend auf die historischen und erkenntnismäßigen Grundlagen der Botanik hingewiesen wird.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11,25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung aller in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihrer Verwendung für fremdsprachige Ausgaben vor.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

**Vertriebs-Vertretung im Ausland:**

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London, W. C. 2

**Springer-Verlag**
Berlin · Göttingen · Heidelberg


## Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind, und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Theaterplatz 10, Fernsprecher 3371.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

## Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.


# Statistische Urteilsbildung

**Erläutert an Beispielen aus Medizin und Biologie.** Von Dozent Dr. phil. habil. **H. Gebelein,** Landshut (Bayern) und Dr. med. **H.-J. Heite,** wissenschaftlicher Assistent an der Universitäts-Hautklinik Münster. Mit einem Geleitwort von Professor Dr. med. C. Moncorps, Direktor der Hautklinik der westfälischen Landesuniversität Münster. Mit 50 Textabbildungen und 20 Beispielen. XVI, 192 Seiten. 1951. DM 15.60

Aus den Besprechungen: ... Wir freuen uns hier feststellen zu können, daß das vorliegende Werk von Gebelein und Heite in ungewöhnlichem Maße den Anforderungen genügt, welche von biologischer wie von mathematischer Seite gestellt werden müssen. Das Buch ist aus der engen Zusammenarbeit eines Mediziners und eines Mathematikers entsprungen — zum Unterschied von anderen aber hat hier offenbar in der Federführung, in der didaktisch sehr schwierigen Aufgabe, die rechte Gemeinsamkeit Platz gegriffen ... Die Verfasser haben mit Geschick eine Form der Darstellung gewählt, die Grenzwertaussagen völlig aus dem Wege geht und vom Endlichen aufs Endliche schließt. Das vermag den Mediziner und Biologen wirklich anzusprechen — dem die mathematische facon de parler nicht geläufig sein kann, also nur Hindernisse in den Weg legt ... Die Verfasser haben an Hand von ausgezeichnet gewählten Beispielen aus der biologischen Praxis gelehrt, denen schrittweise mit immer schärferen Mitteln zu Leibe gegangen wird. Diese 20 Beispiele werden mit verschiedenen Verfahren angegriffen — bis an ihnen echte Einsicht über den Wert und die zweckmäßige Anlage einfacher Auswertungsverfahren reift.

Für Mediziner und Biologen unterstreichen wir, daß es zur Zeit in deutscher Sprache kein Buch gibt, welches gerade für ihre Erfordernisse an Gebelein-Heite heranreicht. Für die Mathematiker stellen wir fest, daß das Buch ein Musterbeispiel einer klug gewählten Auslese bedeutet, in der zwar nicht alles bewiesen, das Mitgeteilte aber originell, zugänglich, nicht-trivial und stichhaltig ist.

*„Die Naturwissenschaften"*

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Jahrgang 39 Heft 8 (Zweites Aprilheft) 1952

# Röntgenspektrum und Bindungszustand.

## Die $K\alpha$-Fluoreszenzstrahlung des Schwefels.

Von ALFRED FAESSLER, Freiburg i. Br. und MARGOT GOEHRING, Heidelberg.

Das charakteristische Röntgenspektrum wurde in den ersten Jahren nach den grundlegenden Arbeiten von MOSELEY als reine Atomeigenschaft betrachtet. Im Gegensatz zu den optischen Spektren ist das Röntgenspektrum in der Tat vom physikalischen und chemischen Zustand des emittierenden oder absorbierenden Elementes im allgemeinen praktisch unabhängig. Die beim Einbau eines Atoms in einen Molekel- oder Kristallverband eintretenden Energieänderungen der Valenzelektronen von größenordnungsmäßig einigen Elektronenvolt sind im Vergleich zur Energie der Röntgenstrahlen klein und wirken sich daher auf das Röntgenspektrum in der Regel nicht meßbar aus.

Es zeigte sich jedoch bald, daß die Rückwirkung des Bindungszustandes des Atoms auf das Röntgenspektrum schon mit einfachen Mitteln beobachtet werden kann, wenn man zu Elementen niederer Ordnungszahl übergeht. Sofern es sich dabei um einen Übergang im Atom handelt, bei dem ein äußeres Niveau im Spiel ist, läßt sich ein solcher Einfluß ohne weiteres verstehen. Ob und bei welchen Ordnungszahlen er beobachtbar wird, ist lediglich eine Frage der Dispersion.

Die genauere Untersuchung dieser Erscheinungen, die um 1925 einsetzte, hat ergeben, daß man aus den beobachteten spektralen Veränderungen in vielen Fällen wertvolle Aussagen über die Zustände der Valenzelektronen gewinnen kann. Während die normalen Röntgenspektren mittlerer und kleiner Wellenlänge den Bau des Innern der Atomhülle erkennen lassen, erlauben die langwelligen Röntgenspektren Rückschlüsse auf die peripheren Bereiche des Atoms.

Naturgemäß sind röntgenspektroskopische Untersuchungen im wesentlichen auf den Festkörper beschränkt. Aber gerade für diesen ergeben sich von den verschiedensten Gesichtspunkten aus Fragen bezüglich der Valenzelektronenzustände, so daß die Spektroskopie der langwelligen Röntgenstrahlen in den letzten Jahren steigende Bedeutung gewonnen hat[1]).

### *Die K-Serie der Elemente der zweiten Periode.*

Der Einfluß des Bindungszustandes ist nicht auf die Röntgenspektren beschränkt, die unter Beteiligung eines äußeren Niveaus entstehen. Er zeigt sich auch bei Linien, die durch Kombination zweier innerer Niveaus zustande kommen. So sind für die Elemente 11 (Na) bis 17 (Cl), bei denen die $L$-Schale voll besetzt ist, während die $M$-Schale aufgebaut wird, nicht nur die $K$-Absorptionskanten — die dem Übergang eines $K$-Elektrons an die Peripherie des Atoms entsprechen — und die durch den Übergang $M \rightarrow K$ entstehenden $K\beta$-Linien vom physikalischen und chemischen Zustand des betreffenden Atoms abhängig, sondern ebenso die $K\alpha$-Linien, die durch den Übergang $L_{II, III} \rightarrow K$ entstehen (Fig. 1). Dies bedeutet, daß Veränderungen an der Peripherie des Atoms unter Umständen eine Verschiebung tiefer gelegener Niveaus zur Folge haben.

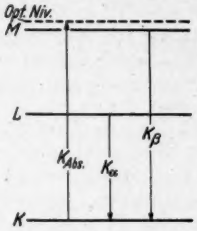



Fig. 1. Vereinfachtes Niveauschema mit den Übergängen $K_{Abs.}$ (Absorptionskante), $K\alpha$ und $K\beta$. Für Schwefel $^{16}S$ ist die Elektronenkonfiguration $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$; im Schwefelatom sind also $K$-Schale und $L$-Schale voll besetzt, die 6 Elektronen der $M$-Schale sind die Valenzelektronen. — Die Anregungsspannung der $K$-Serie des Schwefels beträgt 2,46 kV

Die $K$-Serien der Elemente Natrium bis Chlor liegen in dem mit Kristallgitterspektrographen noch bequem zugänglichen Wellenlängengebiet von 4 bis 12 Å. An Elementen dieser Reihe ist daher auch zuerst eine Abhängigkeit des Röntgenspektrums von äußeren Faktoren beobachtet worden.

### *Absorptionsspektren.*

Die zahlreichen Untersuchungen [1], die sich an die ersten Beobachtungen anschlossen, beschäftigten sich überwiegend mit dem Einfluß der chemischen Bindung auf die $K$-Absorptionskanten, bei denen die Effekte am größten sind. Dabei ergab sich, daß die Wellenlänge der Hauptkante in erster Linie von der Oxydationsstufe des absorbierenden Atoms abhängt; die Kante ist um so kurzwelliger, je höher die Oxydationsstufe des Atoms in der betreffenden Verbindung ist. Außerdem spielen aber noch andere Faktoren, wie Gitterstruktur und polarisierende Wirkung des Bindungspartners eine Rolle. LINDH [2] und insbesondere STELLING [3] zeigten an einem großen Untersuchungsmaterial, daß ein Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Wellenlänge der $K$-Absorptionskante besteht, und daß die empirischen Gesetzmäßigkeiten zur Bestimmung der chemischen Konstitution herangezogen werden können.

Leider versagt die Methode in komplizierteren Fällen oft wegen der auf der kurzwelligen Seite der Kante auftretenden Feinstruktur, die stark von äußeren Faktoren wie der Homogenität und der Dicke der absorbierenden Schicht abhängt. Abgesehen von dieser Schwierigkeit, ist die Lage einer Kante auch im Falle eines einfachen Absorptionssprunges weniger scharf definiert als die einer Linie. Obgleich die Verschiebungen der Emissionslinien kleiner sind als die der Kanten, konnte man daher erwarten, daß die Untersuchung der Linienspektren für die Klärung des Zusammenhanges zwischen Bindungszustand des Atoms und Röntgenspektrum günstiger ist als die Untersuchung der Kanten.

### *Emissionsspektren nach der Primärstrahlmethode.*

Bei der Untersuchung der Emissionslinien trat aber zunächst eine andere Schwierigkeit experimenteller Natur auf. Die übliche Anregung des Emissions-

[1]) Dies gilt vor allem für die Röntgenspektroskopie der Energiebänder, bei der man aus Dispersionsgründen auf den Bereich der ultraweichen Röntgenstrahlen (etwa 20 bis 500 Å) angewiesen ist. Einen zusammenfassenden Bericht über die bereits recht zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet hat kürzlich NIEHRS [Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 359 (1950)] gegeben.

spektrums durch Bombardement mit Kathodenstrahlen auf der Antikathode einer Röntgenröhre führt bei den meisten Stoffen, abgesehen von solchen besonderer thermischer Stabilität, zu unkontrollierbaren Veränderungen durch Zersetzung und Reaktion mit dem Antikathodenmaterial. Diese Wirkung der Kathodenstrahlen läßt sich unmittelbar nachweisen; sie ist in erster Linie eine Folge der starken Temperaturerhöhung im Brennfleck, doch spielen wahrscheinlich auch elektrische Wirkungen der Kathodenstrahlen eine Rolle [4]. Die störende Wirkung der Kathodenstrahlen äußert sich bei Untersuchungen der Bindungsabhängigkeit der Emissionsspektren nach der Primärmethode auf mannigfache Weise, so daß man auf diesem Wege keine eindeutigen Ergebnisse erhält.

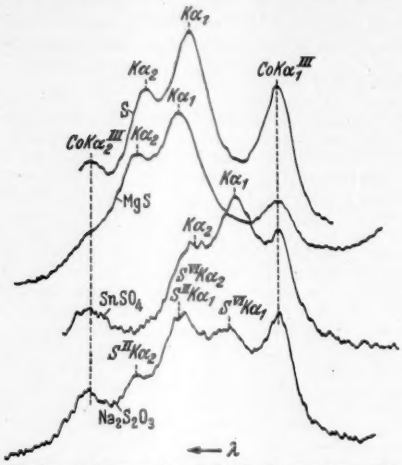



Fig. 2. Photometerkurven des S $K\alpha$-Spektrums von Thiosulfat, Sulfat, Sulfid und Schwefel. Die drei Linien beim Thiosulfat kommen durch Überlagerung der beiden Dubletts von Sulfat- und Sulfidschwefel zustande. (Die beiden äußeren Linien sind jeweils die Referenzlinien Co $K\alpha_1$ und Co $K\alpha_2$ in III. Ordnung; (3) $\lambda_{Co\,K\alpha_1} = 5355{,}87$ X und (3) $\lambda_{Co\,K\alpha_2} = 5367{,}57$ X.

*Emissionsspektren nach der Sekundärstrahlmethode.*

Es ist ein naheliegender Gedanke, diese Störungen dadurch auszuschließen, daß man die Anregung mit Kathodenstrahlen vermeidet und mit primären Röntgenstrahlen anregt. Auf die Bedeutung der Fluoreszenzmethode haben bereits LINDH und LUNDQUIST [5] hingewiesen. Ein Nachteil dieser Methode ist die sehr geringe Intensität der sekundären Röntgenstrahlen. Gerade im Bereich der leichten Elemente liegen die Intensitätsverhältnisse aus zwei Gründen besonders ungünstig. Zunächst nimmt die Fluoreszenzausbeute mit abnehmender Ordnungszahl stark ab; sie beträgt z. B. für Mo-$K$-Strahlung 85% [6], während sie für Schwefel nur noch 7% [7] beträgt. Hinzu kommt, daß auch die Anregungsverhältnisse mit abnehmender Ordnungszahl des anzuregenden Elementes immer ungünstiger werden. Praktisch ist man auf das Bremsspektrum angewiesen, dessen Intensität jedoch nach langen Wellen stark absinkt, so daß auch bei großer Gesamtintensität des Bremsspektrums der tatsächlich anregende Anteil nur klein ist.

Für die Erzeugung von Sekundärstrahlen ausreichender Intensität ist man also auf eine hoch belastbare Röntgenröhre angewiesen, die es erlaubt, den Sekundärstrahler möglichst dicht an den Brennfleck der Röntgenröhre heranzubringen. Nach einem Gedanken von COSTER und DRUYVESTEYN [8] erreicht man die größtmögliche Annäherung des Sekundärstrahlers an den Brennfleck dadurch, daß man ihn an der Glühkathode im Innern der Röhre anbringt. Mit einer nach diesem Prinzip gebauten Sekundärstrahlröhre konnte FAESSLER [9] zum ersten Mal die mit Röntgenstrahlen erregten $K$-Spektren von Phosphor, Schwefel und Chlor in einer für die photographische Registrierung ausreichenden Intensität erhalten.

Dabei zeigte sich eindeutig, daß die Störungen, die der Primärmethode anhaften, nicht auftreten; so erhält man für die Sulfate nur das etwa um den Dublettabstand verschobene Dublett des Sulfatschwefels ohne die Linien des elementaren Schwefels, die bei der Primärmethode in der Regel infolge der Zersetzung der Verbindung mit erscheinen. Die Sulfide ergaben, wie auf Grund der beobachteten Kantenverschiebungen zu erwarten war, ein gegenüber dem Element nach langen Wellen verschobenes Dublett; hingegen haben die Linien bei Kathodenstrahlerregung dieselben Wellenlängen wie beim freien Element. Die Sekundärmethode erlaubt also die Untersuchung eines Elementes in einem definierten physikalischen und chemischen Zustand, während es im Falle der Primärmethode oft unsicher ist, welchem Atomzustand das erhaltene Spektrum zuzuordnen ist.

Insbesondere aber bestätigte sich die Vermutung, daß die Untersuchung des Emissionsspektrums — störungsfreie Anregung vorausgesetzt — trotz der relativ kleinen Verschiebungen oft vorteilhafter ist als die des Absorptionsspektrums. Besonders deutlich zeigt dies das Beispiel des Thiosulfats, $Na_2S_2O_3$, in dem die beiden Schwefelatome in zwei verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen. Das Absorptionsspektrum zeigt drei Kanten, von denen sich die eine dem Zentralschwefelatom mit der formalen Wertigkeit $+6$, die andere dem formal zweifach negativ geladenen Ligandenschwefel zuordnen läßt, während die Deutung der dritten Kante offen bleibt. Das S $K\alpha$-Emissionsspektrum des Thiosulfats in Fluoreszenz hingegen entsprach dem, was auf Grund der chemischen Formel $Na_2\begin{bmatrix} O & S \\ & S \\ O & O \end{bmatrix}$ zu erwarten ist. Wie Fig. 2 zeigt, ergibt das Thiosulfat drei Linien, die durch Überlagerung des $K\alpha$-Dubletts des Sulfatschwefels mit dem des Sulfidschwefels zustande kommen [10].

Die Sekundärmethode wurde im Bereich der Elemente der zweiten Periode in der Folgezeit auch von LUNDQUIST [11] angewandt, der die Ergebnisse von FAESSLER an Schwefelverbindungen im wesentlichen bestätigte und auch eine Reihe von Phosphor- und Chlorverbindungen untersuchte. J. VALASEK [12] dehnte unter Verwendung einer Methode, die allerdings keine reine Fluoreszenzstrahlung garantiert, die Beobachtungen auf die $K\beta$-Linien von Chlor, Schwefel und Kalium aus. Eine systematische Messung der Verschiebungen des $K\alpha$-Dubletts der Elemente 11 (Na) bis 16 (S) in verschiedenen Verbindungen führte JOHNSON [13] durch.

Obgleich diese Untersuchungen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten erkennen ließen, ist es trotz verschiedener Ansätze [14] noch nicht gelungen, eine befriedigende Theorie der Bindungsabhängigkeit der Röntgenspektren zu geben. Vielleicht ist aber das bisherige experimentelle Material für eine theoretische Behandlung des Problems noch nicht ausreichend.

Im Hinblick auf die ermutigenden Ergebnisse, welche die Sekundärmethode geliefert hatte, wurde in der vorliegenden Untersuchung der Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha$-Dublett des Schwefels eingehender studiert. Im Sinne der obigen Ausführungen kam dabei nur eine reine Fluoreszenzanregung in Frage, obgleich sie teilweise recht erhebliche Belichtungszeiten erfordert. Alle untersuchten Substanzen waren sowohl chemisch als auch kristallo-

graphisch wohl definiert. Die Messungen wurden zunächst auf Schwefelverbindungen beschränkt, da man auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials den Eindruck gewinnt, daß man durch die eingehende Untersuchung eines bestimmten Elementes eher zu allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gelangt als durch den Vergleich mehrerer Elemente in jeweils einer beschränkten Zahl von Verbindungen. Die Auswahl der Verbindungen erfolgte nach verschiedenen chemischen Gesichtspunkten, auf die im folgenden an der entsprechenden Stelle eingegangen wird.

Die Meßdaten bezüglich der Lage des S $K\alpha$-Dubletts in Abhängigkeit von der Oxydationsstufe konnten durch Einbeziehung von Verbindungen der Oxydationsstufe $+2$ vervollständigt werden. Außer dem schon oben erwähnten Thiosulfat kamen weitere Verbindungen zur Untersuchung, die den Schwefel in verschiedenen Oxydationsstufen nebeneinander enthalten. Eine besondere Prüfung erfuhr die Frage, wieweit bei gleichbleibender formaler Wertigkeit des Schwefels die Lage der $K\alpha$-Dubletts von Bindungspartnern abhängig ist, und wieweit sich feinere Unterschiede der Valenzelektronenzustände auf die Röntgenniveaus auswirken. Im Zusammenhang mit diesen Fragen schien es wünschenswert, eine Reihe von komplizierteren organischen Schwefelverbindungen heranzuziehen. — Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich, wie an einigen Beispielen gezeigt wird, mit Erfolg zur Aufklärung der Konstitution von Schwefelverbindungen verwenden.

## *Experimentelles.*

Die für die vorliegende Untersuchung benützte Sekundärstrahlröhre war vom gleichen Typ wie die von ALEXANDER und FAESSLER [*15*] beschriebene Röhre. Die Antikathode bestand aus Wolfram; als Sekundärstrahler diente ein Aluminiumblech oder im Falle von sehr reaktionsfähigen Substanzen ein solches aus Platin. Meist wurden die feingepulverten Substanzen mit einem Tropfen Kollodium- oder Polystyrollösung auf dem aufgerauhten Blech fixiert. Bei längeren Belichtungszeiten wurde der Sekundärstrahler, wenn es sich um empfindlichere Substanzen handelte, jeweils nach etwa einer Stunde erneuert.

Das Vorvakuum des Spektrographen war vom Hochvakuum der Röntgenröhre durch eine Nylonfolie von 10 μ Dicke getrennt, die weniger als 20% der S $K\alpha$-Strahlung absorbiert. Die Nylonfolien halten genügend lange, bevor sie durch die Röntgenstrahlung brüchig werden; sie haben sich als Spaltbedeckung sehr gut bewährt.

Als Gitter diente Kalkspat. Die Dispersion betrug etwa 9 X/mm. Gemessen wurde relativ zu Kobalt $K\alpha$ III. Ordnung; die Abweichung von der BRAGGschen Gleichung wurde in der üblichen Weise berücksichtigt.

Alle für die Untersuchung verwandten Substanzen wurden vorher chemisch und, falls dies nötig erschien, durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen kristallographisch geprüft. Auch nach der Bestrahlung erfolgte regelmäßig eine chemische, gelegentlich auch eine kristallographische Kontrolle der Substanz.

## *Meßergebnisse und Diskussion der Verschiebungen.*

### Der Einfluß der Oxydationsstufe.

Da in den älteren Untersuchungen wohl nicht selten Präparate benutzt worden sind, die chemisch und kristallographisch wenig definiert waren, schien es wünschenswert, sowohl den festen elementaren Schwefel selbst als auch einige der Grundverbindungen jeder Oxydationsstufe noch einmal zu untersuchen, obgleich die Messungen von FAESSLER und LUNDQUIST bezüglich dieser Daten recht gut übereinstimmen.

*Das Element.* Das freie Element wurde in Form von rhombischem Schwefel untersucht, der durch Destillation im Hochvakuum und Umkristallisieren gereinigt war. Zur Kontrolle der Justierungen des Spektrographen wurden vom freien Element in größeren zeitlichen Abständen insgesamt fünf Aufnahmen gemacht. Aus diesen Aufnahmen ergaben sich die folgenden Mittelwerte[1]) für die beiden Komponenten:

$$\left.\begin{array}{ll} K\alpha_1: & \lambda = 5360{,}83\ \mathrm{X} \\ K\alpha_2: & \lambda = 5363{,}66\ \mathrm{X} \end{array}\right\} \Delta\lambda = 2{,}83\ \mathrm{X}$$

in bester Übereinstimmung mit den neuesten von JOHNSON [*16*] gemessenen Werten:

$$\left.\begin{array}{ll} K\alpha_1: & \lambda = 5360{,}83\ \mathrm{X} \\ K\alpha_2: & \lambda = 5363{,}69\ \mathrm{X} \end{array}\right\} \Delta\lambda = 2{,}86\ \mathrm{X}.$$

Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0{,}05$ X. Es ist jedoch zu betonen, daß die hier erreichte Genauigkeit nur erzielt wird, wenn es sich um gleichmäßig gut exponierte Aufnahmen handelt. Bei Verbindungen gelingt es infolge der Eigenabsorption der Präparate nicht, die Belichtungszeit so abzuschätzen, daß die für die Vermessung im Komparator optimale Schwärzung erreicht wird. Dazu kommt, daß die Breite der Linien sowie ihre Asymmetrie[2]), die besonders bei $K\alpha_1$ deutlich in Erscheinung tritt, in einem wenn auch geringen Maß sich von Verbindung zu Verbindung ändert, so daß die Genauigkeit normalerweise etwas kleiner ist. Die Unsicherheit der Wellenlängenbestimmung dürfte aber im allgemeinen unter 0,1 X liegen.

*Verbindungen mit Schwefel der Oxydationsstufe $+6$.* Die Oxydationsstufe $+6$ besitzt Schwefel in den Sulfaten. Es wurden fünf wohl definierte Sulfate untersucht. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, stimmen

Tabelle 1. *Wellenlängen (in X-Einheiten) von S $K\alpha_1\alpha_2$ für Sulfate.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $\Delta\lambda$ |
|---|---|---|---|
| $Li_2SO_4$ . . . . . | 5358,07 | 5360,92 | 2,85 |
| $Na_2SO_4$ . . . . . | 58,08 | 60,92 | 2,84 |
| $CaSO_4$ . . . . . | 57,90 | 60,74 | 2,84 |
| $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ . . | 58,18 | 60,97 | 2,79 |
| $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ . . | 58,18 | 60,89 | 2,71 |
| Mittelwert . . . . | 5358,08 | 5360,89 | 2,81 |
| Zum Vergleich Mittelwert von älteren Messungen: | | | |
| FAESSLER [*10*] . . | 5357,99 | 5360,83 | 2,84 |
| LUNDQUIST [*19*] . . | 5358,05 | 5361,02 | 2,97 |

die Mittelwerte der Wellenlängen von S $K\alpha$ der fünf neu vermessenen Sulfate recht gut mit den älteren Mittelwerten überein. Das $K\alpha$-Dublett des Schwefels in den Sulfaten ist gegenüber dem des Elements nach kürzeren Wellenlängen verschoben; die Verschiebung beträgt 2,81 X bzw. 1,19 eV.

Die Einzelwerte der vorliegenden Meßreihe, die alle mit sehr gut exponierten Aufnahmen erhalten wurden, zeigen Unterschiede, die sicher außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Dieses Ergebnis steht im

[1]) Die Wellenlängen sind in X-Einheiten angegeben. 1 X $\approx 10^{-11}$ cm. — Die X-Einheit ist durch den konventionellen Wert der Gitterkonstanten des Kalkspats, $d_{18°} = 3029{,}45$ X, definiert. Aus den mit Strichgittern erhaltenen absoluten Röntgenwellenlängen ergibt sich: 1 X $= (1{,}00203 \pm 0{,}00003) \cdot 10^{-11}$ cm.

[2]) In der vorliegenden Untersuchung wurde lediglich die Wellenlängenänderung von S $K\alpha$ verfolgt. Zum Einfluß der chemischen Bindung auf Linienbreite und -asymmetrie vgl. z. B. L. G. PARRATT, Phys. Rev. 49, 14 (1936).

Gegensatz zu dem der älteren Beobachtungen sowohl von FAESSLER als auch von LUNDQUIST, bei denen für die verschiedenen Sulfate kein außerhalb der Fehlergrenzen liegender Unterschied der Wellenlängen von S $K\alpha$ gefunden wurde. Auch STELLING [*17*] fand bei den $K$-Absorptionskanten für alle Sulfate innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Wellenlänge. Die kleinen Differenzen, die man bei sorgfältiger Messung für die Lage von S $K\alpha$ in den Sulfaten beobachtet, zeigen, daß sich die verschiedenen Kationen bzw. die verschiedenen Gitterstrukturen auf das Zentralschwefelatom des $SO_4$-Tetraeders trotz der Abschirmung durch die vier Sauerstoffatome in einem wenn auch geringfügigen Maße auswirken. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß auch die Ramanfrequenzen der $SO_4$-Gruppe in den verschiedenen Sulfaten Unterschiede zeigen [*18*].

*Verbindungen mit Schwefel der Oxydationsstufe +4.* Verbindungen mit Schwefel der Oxydationsstufe +4 sind bisher nur in Form einiger Sulfite von LUNDQUIST untersucht worden [*19*]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die S $K\alpha$-Spektren von sechs Sulfiten gemessen; die Ergebnisse sind in der Tabelle 2

Tabelle 2. *Wellenlängen (in X-Einheiten)* von S $K\alpha_1$ $\alpha_2$ *für Sulfite.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $\Delta\lambda$ |
|---|---|---|---|
| $Na_2SO_3$ . . . . . | 5358,67 | 5361,59 | 2,92 |
| $SrSO_3$ . . . . . | 58,63 | 61,46 | 2,83 |
| $CaSO_3$ . . . . . | 58,85 | 61,71 | 2,86 |
| $MgSO_3 \cdot 6\,H_2O$ . . | 58,53 | 61,30 | 2,77 |
| $ZnSO_3 \cdot 2^1/_2\,H_2O$ . . | 58,28 | 61,15 | 2,87 |
| $Li_2SO_3 \cdot H_2O$ . . . | 58,79 | 61,59 | 2,80 |
| Mittelwert . . . . | 5358,63 | 5361,47 | 2,84 |
| Zum Vergleich Mittelwert der Messungen von LUNDQUIST [*19*]: | 5358,76 | 5361,62 | 2,86 |

wiedergegeben. Der gefundene Mittelwert für den Sulfitschwefel liegt um 0,14 X niedriger als der LUNDQUISTsche Wert. Dieser Unterschied, der freilich fast innerhalb der Fehlergrenzen bleibt, ist durch die Auswahl der Sulfite bedingt. Wie die Einzelwellenlängenwerte der Tabelle 3 zeigen, bestehen bei den Sulfiten Unterschiede, die wie bei den Sulfaten deutlich außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Bei den Sulfiten ist die Schwankungsbreite anscheinend etwas größer als bei den Sulfaten; dies läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß das zentrale Schwefelatom im $SO_3$-Ion weniger abgeschirmt ist als im $SO_4$-Ion. Infolge der kleinen, aber reellen Unterschiede, die die Wellenlänge von S $K\alpha$ in den Sulfiten zeigt, hat ein Mittelwert, der aus einigen wenigen Sulfiten gebildet wird, mehr oder weniger zufälligen Charakter. Allerdings muß bemerkt werden, daß die etwas größere Schwankungsbreite der Wellenlängenwerte bei den Sulfiten zum Teil vielleicht auch darauf zurückzuführen ist, daß diese etwas unschärfere Linien geben, die sich schlechter vermessen lassen. Diese Erscheinung dürfte dadurch bedingt sein, daß die Sulfite leicht durch Oxydation in Sulfate übergehen. — Das $K\alpha$-Dublett des Sulfitschwefels ist wie das des Sulfatschwefels nach der kurzwelligen Seite verschoben; jedoch beträgt die Verschiebung, auf den elementaren Schwefel bezogen, hier nur 2,20 X oder 0,95 eV.

*Verbindung mit Schwefel der Oxydationsstufe +2.* Eine Verbindung mit Schwefel der Oxydationsstufe +2 ist bisher nicht untersucht worden. Nach den Arbeiten von GOEHRING [*20*] und von FOSS [*21*] liegt $S^{++}$ in den Säureamiden des Schwefel (II)-hydroxyds, $S(NR_2)_2$, vor. Für die röntgenspektroskopische Untersuchung wurde das gut kristallisierende Schwefel (II)-dipiperidid, $C_5H_{10}N-S-NC_5H_{10}$ gewählt. Die Messung ergab folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} K\alpha_1: & \lambda = 5360{,}13\ \text{X} \\ K\alpha_2: & \lambda = 5362{,}93\ \text{X} \end{array} \quad \Delta\lambda = 2{,}80\ \text{X}.$$

Das Dublett von Schwefel der Oxydationsstufe +2 ist also gegen das des elementaren Schwefels ebenfalls nach kurzen Wellenlängen verschoben; die Verschiebung ist wiederum kleiner als die des Sulfitschwefels, nämlich 0,72 X entsprechend 0,31 eV.

*Verbindungen mit Schwefel der Oxydationsstufe −2.* Während die $K$-Absorptionskante des Schwefels bei einigen Sulfiden langwelliger, bei anderen kurzwelliger ist als die des freien Elements, erwies sich das S $K\alpha$-Dublett in allen bisher untersuchten Sulfiden immer als langwelliger als das des Schwefels. Aus den ersten Messungen von FAESSLER ließ sich der Schluß ziehen, daß die Lage der $K\alpha$-Linien in den Sulfiden in einem, wenn auch geringen Maße vom Kation abhängig sei. LUNDQUIST fand bei den von ihm zuerst untersuchten Sulfiden $Cr_2S_3$, CuS, ZnS und $Ag_2S$ innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Dublett [*19*]. Später bestätigte er unter Einbeziehung einiger der von FAESSLER untersuchten Sulfide die Beobachtung, daß ein schwacher Einfluß des Kations vorhanden sei [*22*]. Die Frage wurde später von FAESSLER und GOEHRING [*23*] wieder aufgegriffen. Bei der weiteren Verfolgung dieses Problems zeigt es sich, daß die Wellenlänge des $K\alpha$-Dubletts des Schwefels in Sulfiden innerhalb sehr enger Grenzen, wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist, sofern man sich auf chemisch und kristallographisch einwandfreie Sulfide beschränkt. Die Mittelwerte, die sich für die Wellenlängen der beiden Dublettkomponenten aus den Aufnahmen von 18 sorgfältig ausgewählten Sulfiden ergeben, sind:

$$\begin{array}{ll} K\alpha_1: & \lambda = 5361{,}15\ \text{X} \\ K\alpha_2: & \lambda = 5363{,}99\ \text{X} \end{array} \quad \Delta\lambda = 2{,}84\ \text{X}.$$

Wesentlich langwelliger scheint das S $K\alpha$-Dublett in den Erdalkalisulfiden zu sein. Offenbar liegen hier besondere Verhältnisse vor[1]).

Bildet man aus den von LUNDQUIST gemessenen Wellenlängen der $K\alpha$-Linien für Sulfide die Mittelwerte, indem man die Erdalkalisulfide und $Al_2S_3$ wegläßt, so ergibt sich:

$$\begin{array}{ll} K\alpha_1: & \lambda = 5361{,}14\ \text{X} \\ K\alpha_2: & \lambda = 5363{,}99\ \text{X} \end{array} \quad \Delta\lambda = 2{,}85\ \text{X}.$$

Tabelle 3 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels. Spalte vier gibt die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ wieder; dieser Dublettkomponentenabstand ist offenbar in allen Verbindungen konstant. Die fünfte Spalte enthält die Verschiebung $\delta\lambda$ des Dubletts gegenüber dem des freien Schwefels. Die sechste Spalte gibt die entsprechende Energieänderung in Elektronenvolt. Die Energiedifferenz zwischen den Extremwerten — Sulfat und

[1]) Zur Frage der Sulfide im einzelnen wird in einer besonderen Mitteilung Stellung genommen.

Tabelle 3. *Mittlere Wellenlängen, Komponentenabstand und Verschiebung des S $K\alpha_1$ $\alpha_2$-Dubletts für die verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels.*

| Substanz | Oxydationsstufe | Linie | $\lambda$ (X-E.) | $\Delta\lambda$ | $\delta\lambda$ | $\delta E$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sulfate . . . | $S^{6+}$ | $\alpha_1$ | 5358,08 | 2,81 | −2,75 | −2,76 | 1,19 |
| | | $\alpha_2$ | 60,89 | | −2,77 | | |
| Sulfite . . . | $S^{4+}$ | $\alpha_1$ | 58,63 | 2,84 | −2,20 | −2,20 | 0,95 |
| | | $\alpha_2$ | 61,47 | | −2,19 | | |
| Thiopiperidin | $S^{2+}$ | $\alpha_1$ | 60,13 | 2,80 | −0,70 | −0,72 | 0,31 |
| | | $\alpha_2$ | 62,93 | | −0,73 | | |
| S rhomb. . . | $S^0$ | $\alpha_1$ | 60,83 | 2,83 | — | — | — |
| | | $\alpha_2$ | 63,66 | | | | |
| Sulfide . . . | $S^{2-}$ | $\alpha_1$ | 61,15 | 2,84 | +0,32 | +0,33 | 0,14 |
| | | $\alpha_2$ | 63,99 | | +0,33 | | |

Sulfid — beträgt 1,33 eV. — In Fig. 3 ist der Zusammenhang zwischen Oxydationsstufe des Schwefels und Verschiebung des $K\alpha$-Dubletts in graphischer Form wiedergegeben.

### Verbindungen, die Schwefel in verschiedenen Oxydationsstufen nebeneinander enthalten.

Enthält eine Verbindung den Schwefel in verschiedenen Oxydationsstufen, so erhält man die den einzelnen Oxydationsstufen entsprechenden $K\alpha$-Dubletts in Überlagerung. Das Beispiel des *Thiosulfats* wurde oben bereits angeführt. Eine neue Aufnahme unter Verwendung von reinem $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ ergab drei Linien mit den Wellenlängen

$$\lambda = 5358{,}49;\ 5361{,}35;\ 5363{,}95\ \text{X},$$

in guter Übereinstimmung mit den früher von FAESSLER [*10*] gefundenen Werten

$$\lambda = 5358{,}48;\ 5361{,}25;\ 5363{,}93\ \text{X}.$$

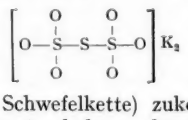
Die Linien kommen durch Überlagerung der den verschiedenartigen Schwefelatomen im $\begin{bmatrix} O & S & S & O \end{bmatrix}^{--}$ zukommenden Dubletts zustande.

Entsprechende Ergebnisse erhält man mit den *Polythionaten*. Untersucht wurde die ganze Reihe der Kaliumpolythionate, $K_2S_nO_6$ (n = 3 bis 6). Die gemessenen Wellenlängenwerte sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Alle Polythionate[1]) ergeben ein Triplett, das dadurch zustande kommt, daß sich das Dublett von $S^{6+}$ mit dem des andersartig gebundenen

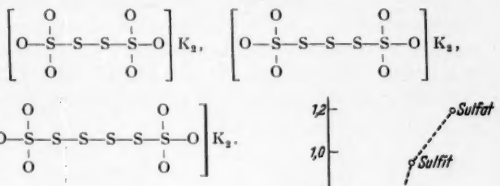
Tabelle 4. *Wellenlängen (in X-Einheiten) von S $K\alpha$ für Dithionat und Polythionate.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2/K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ |
|---|---|---|---|
| $K_2S_2O_6$ . . . . . | 5358,24 | 5361,07 | — |
| $K_2S_3O_6$ . . . . . | 58,17 | 61,00 | 5363,83 |
| $K_2S_4O_6$ . . . . . | 58,31 | 61,13 | 63,91 |
| $K_2S_5O_6$ . . . . . | 58,38 | 61,02 | 63,82 |
| $K_2S_6O_6$ . . . . . | 58,27 | 61,14 | 63,86 |
| Mittelwert . . . . | 5358,28 | 5361,07 | 5363,86 |

Schwefels überlagert. Kristallgitteruntersuchungen von ZACHARIASEN [*24*] zeigen, daß dem $K_2S_3O_6$ die Struktur



(mit gewinkelter Schwefelkette) zukommt. Für die höheren Polythionate haben ebenfalls diejenigen Formeln die größte Wahrscheinlichkeit [*25*], bei denen zwischen $SO_3$-Gruppen (mit $S^{6+}$) Schwefel in Form von gewinkelten Ketten eingebaut ist:



Das Röntgenemissionsspektrum bestätigt die Annahme, daß in den Polythionaten Schwefel verschiedener Oxydationsstufen vorhanden ist. Fig. 4, in der auch die Werte für Sulfat, Sulfid, Thiosulfat und rhombischen Schwefel eingetragen sind, zeigt dies deutlich. Entsprechend dem Atomzahlenverhältnis der beiden Schwefelsorten ist das Intensitätsverhältnis der drei Emissionslinien natürlich von Polythionat zu Polythionat anders. Zu erwarten wären, da das Intensitätsverhältnis von $K\alpha_1 : K\alpha_2$ immer 2:1 ist, folgende Intensitätsverhältnisse der drei Emissionslinien: Für $K_2S_3O_6$ 4:4:1; für $K_2S_4O_6$ 2:3:1; für $K_2S_5O_6$ 4:8:3; für $K_2S_6O_6$ 2:5:2. Die Photometerkurven[2]) der Fig. 5 zeigen, daß das beobachtete Intensitätsverhältnis dem berechneten parallel geht; eine

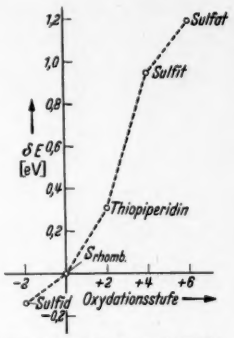



Fig. 3. Verschiebung (in Elektronenvolt) von S $K\alpha$ in Abhängigkeit von der Oxydationsstufe, bezogen auf den elementaren rhombischen Schwefel.

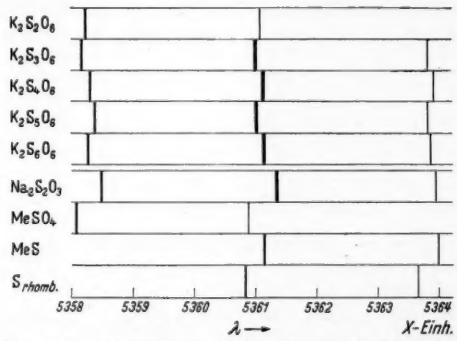



Fig. 4. S $K\alpha$-Spektrum von Dithionat und Polythionaten; darunter zum Vergleich: Thiosulfat, Sulfat, Sulfid, Schwefel.

genaue quantitative Bestimmung der Intensitätsverhältnisse ist wegen der Überlagerung der drei Linien nicht möglich.

Ein anderes Bild als bei den Polythionaten erhält man, wenn man *Kaliumdithionat* betrachtet. Das Dithionat gibt ein einfaches $K\alpha$-Dublett entsprechend der Konstitutionsformel $KO_3S-SO_3K$, nach der beide Schwefelatome gleichwertig sind und die formale Wertigkeit +6 haben. Die Wellenlängenwerte entsprechen jedoch nicht ganz denen des Sulfatschwefels; vielmehr zeigt sich eine deutliche Verschiebung nach langen Wellen.

[1]) Die Polythionate waren völlig rein und auch nach dem Belichten unzersetzt.

[2]) Die Aufnahme von $K_2S_6O_6$ war so stark exponiert, daß sie für die Photometrierung zu dicht war.

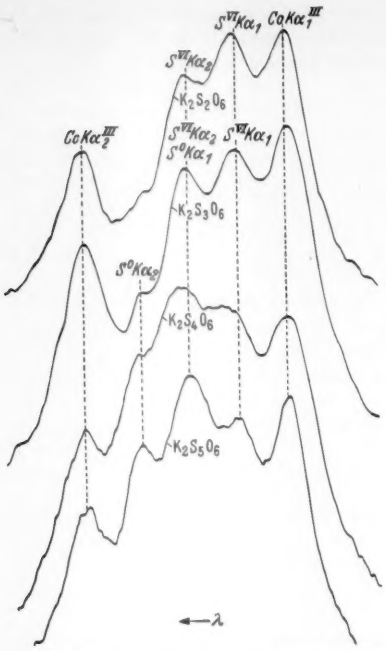



Fig. 5. Photometerkurven des S $K\alpha$-Spektrums des Kaliumdithionats und der Kaliumpolythionate. Bei den letzteren: drei Linien durch Überlagerung der Dubletts der verschiedenartigen Schwefelatome. (Die beiden äußeren Linien sind jeweils die gleichen Referenzlinien wie in Fig. 2.)

## Einfluß der Liganden auf das Zentralschwefelatom eines Komplexes.

Die Oxydationsstufe bzw. die formale Wertigkeit bestimmt, wie das bisher besprochene Material zeigte,

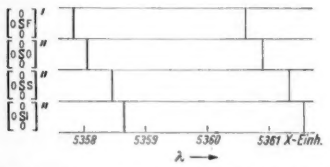



Fig. 6. Einfluß der Liganden auf die S $K\alpha$-Linien des Zentralatoms.

die Lage der $K\alpha$-Dubletts an erster Stelle. Aber schon das Beispiel des Dithionats und Thiosulfats läßt erkennen, daß sich darüber hinaus auch ein Ein-

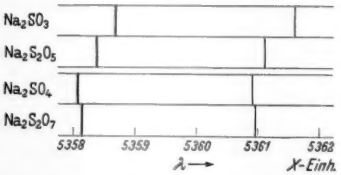



Fig. 7. S $K\alpha$-Linien von Disulfit und Disulfat, verglichen mit Sulfit und Sulfat.

fluß des Bindungspartners bemerkbar macht. Maßgebend für die Wirkung des Bindungspartners ist offenbar seine Elektronegativität [26]. Der Ersatz des einen Liganden — Sauerstoff — durch Schwefel bewirkt in den beiden oben genannten Fällen gegenüber $[SO_4]^{--}$ eine Verschiebung der $K\alpha$-Linien von $S^{6+}$ nach längeren Wellen.

Besonders deutlich zeigt sich die Abhängigkeit vom Liganden in der Reihe Fluorsulfonat, Sulfat, Thiosulfat, Sulfit:

$$\begin{bmatrix} O \\ OSF \\ O \end{bmatrix}^{-} \quad \begin{bmatrix} O \\ OSO \\ O \end{bmatrix}^{--} \quad \begin{bmatrix} O \\ OSS \\ O \end{bmatrix}^{--} \quad \begin{bmatrix} O \\ OSI \\ O \end{bmatrix}^{--}$$

Ersetzt man im Sulfation ein Sauerstoffatom (Elektronegativität 3,5) durch Fluor (Elektronegativität 4,0), so werden die Valenzelektronen des zentralen Schwefelatoms stärker beansprucht, das Schwefelatom wird gleichsam elektropositiver; es muß eine Verschiebung des $K\alpha$-Dubletts nach der kurzwelligen Seite eintreten. Für die Wellenlängen des $K\alpha$-Dubletts von Schwefel in Ammoniumfluorsulfonat ergibt sich:

$$\begin{aligned} K\alpha_1: &\quad \lambda = 5357{,}86\ \text{X} \\ K\alpha_2: &\quad \lambda = 5360{,}65\ \text{X} \end{aligned} \quad \Delta\lambda = 2{,}79\ \text{X}.$$

Das sind die kürzesten Wellenlängen, die bisher für das $K\alpha$-Dublett des Schwefels gefunden worden sind. Der Unterschied gegenüber dem Mittelwert für Sulfatschwefel beträgt 0,23 X. Dem kurzwelligsten Sulfatdublett, dem des Calciumsulfats, liegt das Fluorsulfonatdublett allerdings so nahe, daß sich die Fehlergrenzen überdecken. — Ersetzt man andererseits im Sulfat ein Sauerstoffatom durch Schwefel (Elektronegativität 2,5), d. h. geht man zum Thiosulfat über, so tritt umgekehrt eine Verschiebung nach längeren Wellen ein. Geht man schließlich zum Sulfit über, bei dem ein freies Elektronenpaar die Stelle des vierten Liganden einnimmt, so rückt das $K\alpha$-Dublett noch einmal um einen kleinen Betrag nach der langwelligen Seite. — Die Fig. 6 veranschaulicht die Verschiebung der $K\alpha$-Linien in dieser Reihe.

Während Sulfat und Disulfat, $S_2O_7^{--}$, innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Wellenlängen ergeben, rückt das Dublett beim Übergang vom Sulfit zum Disulfit nach kurzen Wellen (vgl. Tabelle 5 und Fig. 7).

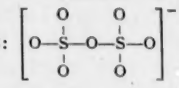
Tabelle 5. *Wellenlängen (in X-Einheiten) von S $K\alpha_1\alpha_2$ für Disulfit und Disulfat.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $\Delta\lambda$ |
|---|---|---|---|
| $Na_2S_2O_5$ . . . . . | 5358,37 | 5361,10 | 2,73 |
| $Na_2S_2O_7$ . . . . . | 5358,14 | 5360,95 | 2,81 |

Dieses Ergebnis ist auffällig und gestattet vielleicht gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution des Disulfitions, für das im wesentlichen die beiden Konstitutionsformeln A und B in Frage kommen. In Form A

besitzt jedes Schwefelatom wie im Sulfition ein freies Elektronenpaar; in Form B dagegen kommt ein freies Elektronenpaar auf zwei Schwefelatome. Die Beanspruchung der Valenzelektronen des Schwefels ist also in Form B des Disulfitions größer als im Sulfition, während sie in Form A nicht wesentlich von der des Sulfitions abweicht. Die gegenüber Sulfit gefundene Verschiebung beim Disulfit nach kurzen

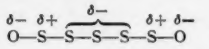
Wellen[1]) spricht für die Form B, die sich nach ZACHARIASEN [27] auch aus Strukturaufnahmen von Disulfit ergibt. Für das Disulfation, $S_2O_7^{--}$, kommt nur die eine Konstitutionsformel C in Frage.



### Der Schwefel niederer Oxydationsstufe in Abhängigkeit vom Verbindungspartner.

In den Sulfiden, d. h. in Verbindung mit den stark elektropositiven Metallen zeigt der Schwefel ein langwelliges Dublett. Auch im Thiosulfation hat der Ligandenschwefel deutlich sulfidischen Charakter (Fig. 8). In den Polythionaten dagegen ist der sulfidische Charakter des Schwefels niederer Oxydationsstufe offenbar bereits etwas abgeschwächt. Dies wird besonders bei Betrachtung der $K\alpha_2$-Linie deutlich, die gegenüber der der Sulfide nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist; sie bleibt aber langwelliger als beim elementaren Schwefel[2]).

Die Tatsache, daß der Schwefel, der in den Polythionaten zwischen die $SO_3$-Gruppen eingebaut ist, überhaupt ein langwelligeres Dublett und damit elektronegativeren Charakter zeigt als im elementaren Schwefel, ist wohl durch die induktive Wirkung des Sauerstoffs zu erklären:



Der Effekt der Polarisation ist anders, als es O. Foss [21] vermutet hat, der Reaktionsformeln z. B. für $S_5O_6^{--}$ wie $[S^{++}(S_2O_3^{--})_2]^{--}$ in Betracht zieht. Eine derartige Polarisation ist in den festen Polythionaten offenbar nicht gegeben; sie ist aber möglich, wenn man nukleophile Reagentien wie Piperidin zusetzt [28].

In organischen Disulfiden, z. B. im Dibenzyldisulfid, hat der Schwefel nach Fig. 8 keinen negativen Charakter mehr; die Bindungspartner Kohlenstoff und Schwefel besitzen ja die gleiche Elektronegativität, nämlich 2,5. Verbindet man den Schwefel mit einem elektronegativeren Partner als Kohlenstoff, z. B. mit Stickstoff, der die Elektronegativität 3 besitzt, so verschiebt sich, wie das Beispiel des Thiopiperidins zeigt, das Dublett gegenüber dem des elementaren Schwefels weiter nach kürzeren Wellen.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Ist der Schwefel mit einem elektropositiven Partner verbunden, wird er selbst also elektronegativer Bestandteil, so wird eine Verschiebung des $K\alpha$-Dubletts nach langen Wellen beobachtet; ist umgekehrt der Partner elektronegativer als der Schwefel, so tritt der entgegengesetzte Effekt ein.

[1]) Bei Form B hat man zwei verschiedene Schwefelatome. Der Unterschied in der Elektronenbeanspruchung ist aber so klein, daß das Auftreten von nur *einem* $K\alpha$-Dublett durchaus verständlich ist. Immerhin ist auffällig, daß die Disulfitlinien eine eigentümliche Struktur zeigen, die vielleicht dadurch zustande kommt, daß jede Linie aus zwei dicht beieinander liegenden Komponenten besteht; dieser Effekt könnte freilich auch dadurch verursacht sein, daß durch Luftoxydation etwas Sulfat entstanden ist.

[2]) Für eine solche genauere Diskussion ist es in diesem Falle zweckmäßig, sich auf die Betrachtung der $K\alpha_2$-Linie zu beschränken, da die $K\alpha_1$-Linie des Schwefels niederer Oxydationsstufe von der $K\alpha_2$-Linie des Schwefels höherer Oxydationsstufe überlagert wird.

### *Anwendung der Gesetzmäßigkeiten zu Konstitutionsbestimmungen.*

*Polysulfide.* Es wurde eine Anzahl von Polysulfiden untersucht mit der Absicht, die Frage zu klären, ob die Schwefelatome in diesen Verbindungen gleichartig oder ungleichartig gebunden sind. Kristallographische Untersuchungen sprechen für gleichartige Bindung aller Schwefelatome. In Übereinstimmung

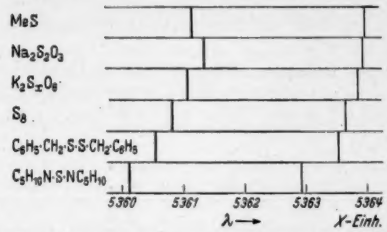


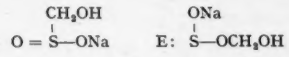

Fig. 8. Einfluß des Bindungspartners auf das S $K\alpha$-Dublett des Schwefels niederer Oxydationsstufe.

mit den kristallographischen Befunden wurde bei allen hier untersuchten Polysulfiden nur *ein* $K\alpha$-Dublett gefunden, woraus sich ergibt, daß der Schwefel nur in einer Oxydationsstufe vorliegt. Die Wellenlängenwerte für das $K\alpha$-Dublett von Polysulfiden sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6. *Wellenlängen (in X-Einheiten) von S $K\alpha_1\alpha_2$ für Polysulfide.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $\Delta\lambda$ |
|---|---|---|---|
| $MnS_2$ Hauerit . . | 5360,70 | 5363,75 | 3,05 |
| $FeS_{1,98}$ Markasit. . | 61,27 | 64,06 | 2,79 |
| $FeS_2$ Pyrit . . . . | 61,62 | 64,05 | 2,79 |
| $FeS_{1,71}$ Pyrit . . . | 60,82 | 63,63 | 2,81 |
| $CoS_2$ . . . . . | 61,09 | 63,90 | 2,81 |
| $NiS_2$. . . . . | 61,37 | 64,09 | 2,72 |

*Formaldehydsulfoxylat* (Rongalit). Das Umsetzungsprodukt von Dithionit, $Na_2S_2O_4$, mit Formaldehyd, $CH_2O$, : $NaHO_2 \cdot CH_2O \cdot 2\,H_2O$ hat man entweder als Salz einer Oxymethansulfinsäure (D) oder als Halbester einer symmetrischen Sulfoxylsäure (E)



aufgefaßt. Dem chemischen Verhalten nach [29] ist Rongalit kein Derivat des symmetrischen Schwefel

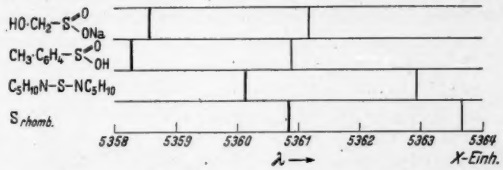



Fig. 9. S $K\alpha$ von Rongalit; zum Vergleich darunter die Linien für p-Toluolsulfinsäure, Thiopiperidin und Schwefel.

(II)-hydroyds (E). Vergleicht man die Wellenlängen der $K\alpha$-Linien des Rongalitschwefels mit dem S $K\alpha$-Dublett einer Sulfinsäure einerseits und dem einer Verbindung mit Schwefel der Oxydationsstufe +2 andererseits (Fig. 9, vgl. auch Tabelle 8), so sieht man, daß sich die Formel nicht von $S(OH)_2$ ableiten kann, daß die Konstitution vielmehr der Formel D entspricht.

*Schwefelstickstoff, $N_4S_4$, und Tetrahydroschwefelstickstoff, $S_4(NH)_4$.* Für Tetrahydroschwefelstickstoff

hat ARNOLD [30] die Formel F vorgeschlagen. Nach GOEHRING [31] ist Schwefel in der Verbindung der positive Bestandteil; $S^{++}$ läßt sich bei der Hydrolyse

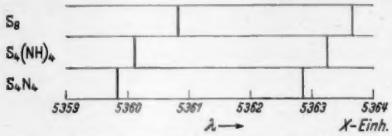


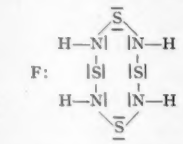

Fig. 10. S $K\alpha$ von Schwefelstickstoffverbindungen.

quantitativ erfassen. Fig. 10 und Tabelle 7 zeigen, daß das $K\alpha$-Dublett für $S_4(NH)_4$ tatsächlich die Wellenlänge besitzt, die für $S^{++}$ (Vergleich mit

Tabelle 7. *Wellenlängen (in X-Einheiten) von S $K\alpha_1$ $\alpha_2$ für Schwefelstickstoff und Tetrahydroschwefelstickstoff.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $\Delta\lambda$ |
|---|---|---|---|
| $N_4S_4$ . . . . . | 5359,83 | 5362,85 | 3,02 |
| $S_4(NH)_4$ . . . . . | 5360,11 | 5363,25 | 3,14 |

Thiopiperidin, Tabelle 8) zu erwarten ist. Die chemisch abgeleitete Formel F wird hierdurch bewiesen.




Für $N_4S_4$ liegt das S $K\alpha$-Dublett gegenüber dem des Tetrahydroschwefelstickstoffs etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben entsprechend der Tatsache,

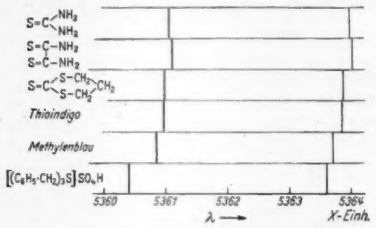



Fig. 11. S $K\alpha$ von Schwefel in organischen Verbindungen.

daß die Oxydationsstufe des Schwefels im $N_4S_4$ größer als im $S_4(NH)_4$, nämlich $+3$ ist [32]. Nach der formalen Valenzlehre würde man erwarten, daß diese

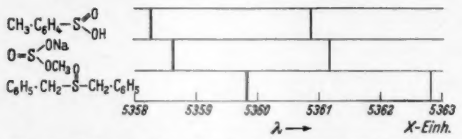
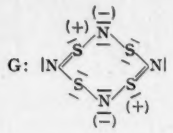



Fig. 12. S $K\alpha$ von Schwefel der formalen Wertigkeit $+4$ in organischen Verbindungen.

Oxydationsstufe dadurch zustande kommt, daß mehrere Schwefelatome mit verschiedener Oxydationsstufe in der Molekel vorhanden sind. Dies müßte sich wie beim Thiosulfat oder bei den Polythionaten durch das Auftreten der den verschiednen Oxydationsstufen entsprechenden Dubletts zu erkennen geben. Indessen zeigt die Aufnahme von $N_4S_4$ nur *ein* Dublett. Daraus geht hervor, daß sich die Elektronenverteilung durch Mesomerie ausgleicht: Die vier Schwefelatome im $N_4S_4$ sind gleichwertig. Diesem Ergebnis wird Formel G [29] gut gerecht, wobei man berücksichtigen muß, daß die Doppelbindungen nicht festliegen und daß die Formel nur einen Resonanzzwitter von mehreren möglichen darstellt.

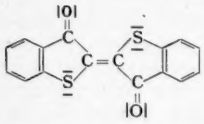



*Organische Schwefelverbindungen.* In Thioharnstoff, Rubeanwasserstoffsäure und Trimethylen-trithiocarbonat ist der Schwefel relativ sulfidisch, was sich daran zeigt, daß das S $K\alpha$-Dublett ziemlich langwellig ist (Fig. 11 und Tabelle 8). Durch den induktiven Charakter des (δ-)N haben offenbar diejenigen

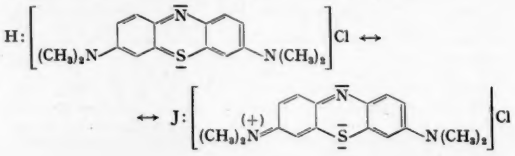
Tabelle 8. *Wellenlängen (in X-Einheiten) von S $K\alpha_1$ $\alpha_2$ für organische Verbindungen.*

| Substanz | $K\alpha_1$ | $K\alpha_2$ | $\Delta\lambda$ |
|---|---|---|---|
| Thiopiperidin, $C_5H_{10}N \cdot S \cdot NC_5H_{10}$ . | 5360,13 | 5362,93 | 2,80 |
| Dibenzyldisulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . . . | 60,55 | 63,54 | 2,99 |
| Tribenzylsulfoniumsulfat, $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_3S]SO_4H$ . . . . . | 5357,62 5360,41 | 5363,62 | |
| Trimethylen-trithiocarbonat, $S = C\langle S-CH_2 \atop S-CH_2 \rangle CH_2$ | 5361,01 | 5363,90 | 2,89 |
| Rubeanwasserstoff, $S = C-NH_2$ / $S = C-NH_2$ | 61,15 | 64,05 | 2,90 |
| Thioharnstoff, $S = C(NH_2)_2$ . . . . | 61,10 | 64,01 | 2,91 |
| Thioindigo . . . . . | 61,00 | 63,88 | 2,88 |
| Methylenblau . . . . . | 60,87 | 63,73 | 2,86 |
| Dibenzylsulfoxyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . . . | 59,84 | 62,82 | 2,98 |
| Na-Methylsulfit, $O = S\langle ONa \atop OCH_3$ | 58,63 | 61,18 | 2,55 |
| p-Toluolsulfinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ | 58,28 | 60,88 | 2,60 |
| Formaldehydsulfoxylat (Rongalit) . . | 58,56 | 61,16 | 2,60 |

Schwefelatome, die an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, das ein Stickstoffatom trägt, negativeren Charakter als diejenigen Schwefelatome, die mit stickstofffreiem Kohlenstoff verknüpft sind. Im Thioindigo liegen die Verhältnisse ganz analog wie beim Trimethylen-trithiocarbonat, was sehr wohl zu vereinbaren ist mit einer Formulierung nach:



Das Methylenblau zeigt ein etwas kurzwelligeres Dublett und nähert sich damit dem, was man bei einem Sulfoniumsalz beobachtet (Fig. 11), entsprechend einer Formulierung nach Formel H.



Vielleicht deutet aber der verhältnismäßig immer noch sulfidische Charakter der *K*-Linien hier darauf hin, daß diese Form in Mesomeriebeziehung zu dem Ammoniumsalz J steht.

Beim Vergleich von verschiedenen organischen Verbindungen mit Schwefel der Oxydationsstufe + 4 zeigt sich (Fig. 12), daß bei der Sulfinsäure das kurzwelligste Dublett beobachtet wird; wenn man zum Halbester der schwefligen Säure und besonders zum Sulfoxyd übergeht, wird das Dublett langwelliger. Dies wird vielleicht teilweise durch den induktiven Effekt der HO-Gruppe bewirkt, mag aber auch teilweise dadurch bedingt sein, daß im Falle des Sulfoxyds die S = O-Bindung stärkeren Doppelbindungscharakter hat als in den beiden anderen Verbindungen.

Herrn Prof. GENTNER dankt der eine von uns (F.) für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Herrn Prof. MECKE danken wir für leihweise überlassene wesentliche Teile der Apparatur, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

### Literatur.

[*1*] Zusammenfassende Darstellungen in SIEGBAHN, M.: Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1931. — COMPTON, A. H., and S. A. ALLISON: X-Rays in Theory and Experiment. London 1935. — [*2*] LINDH, A. E.: Z. Physik **6**, 301 (1921); **31**, 210 (1925). — Diss. Lund 1923. — Ark. Mat., Astronom. Fysik **18**, 12 (1924). — [*3*] STELLING, O.: Z. anorg. allg. Chem. **131**, 48 (1923). — Z. physik. Chem. **117**, 161, 175, 194 (1925). Chem. Ber. **60**, 650 (1927). — Diss. Lund 1927. — Z. Physik **50**, 506 (1928). Zahlreiche weitere Arbeiten in Z. physik. Chem. — [*4*] COSTER, D., and J. NISHINA: Chem. News **130**, 149 (1925). — GLOCKER, R., u. H. SCHREIBER: Ann. Physik **85**, 1089 (1928). — SCHREIBER, H.: Z. Physik **58**, 619 (1929). — LUNDQUIST, O.: Nature [London] **125**, 925 (1930). — DEODHAR, G. B.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **131**, 647 (1931). — SVENSSON, B.: Z. Physik **75**, 120 (1932). — HEVESY, G. v., u. A. FAESSLER: Z. Physik **88**, 336 (1934). — [*5*] LINDH, A. E., u. O. LUNDQUIST: Ark. Mat., Astronom. Fysik **18**, No. 34, 1 (1924). — [*6*] COMPTON, A. H.: Phil. Mag. (7) **8**, 961 (1929). — BERKEY, D. K.: Phys. Rev. **45**, 437 (1934). — [*7*] HAAS, M.: Ann. Physik **16**, 473 (1933). — LAY, H.: Z. Physik **91**, 533 (1934). — [*8*] COSTER, D., u. J. M. DRUYVESTEYN: Z. Physik **40**, 765 (1927). — [*9*] FAESSLER, A.: Naturwiss. **19**, 307 (1931). — [*10*] FAESSLER, A.: Z. Physik **72**, 734 (1931). — [*11*] LUNDQUIST, O.: Diss. Lund 1931. — Z. Physik **77**, 778 (1932); **83**, 85 (1933); **89**, 273 (1934); **102**, 768 (1936). — [*12*] VALASEK, J.: Phys. Rev. (2) **43**, 612 (1933); **47**, 896 (1935); **48**, 473 (1935); **51**, 832 (1937); **53**, 274 (1938); **58**, 213 (1940). — [*13*] JOHNSON, N. G.: Z. Physik **95**, 93 (1935); **102**, 428 (1936). — Nature [London] **138**, 1056 (1936). Phys. Rev. **53**, 434 (1938). — Diss. Lund 1939. — [*14*] WENTZEL, G.: Naturwiss. **10**, 464 (1929). — RAY, B. B.: Phil. Mag. **50**, 505 (1925). — COSTER, D.: Z. Physik **25**, 83 (1924). — STELLING, O.: Diss. Lund 1927. — PAULING, L.: Phys. Rev. **34**, 954 (1929). — VALASEK, J.: l. c. — LANDSHOFF, R.: Phys. Rev. **55**, 631 (1939). — [*15*] ALEXANDER, E., u. A. FAESSLER: Z. Physik **68**, 260 (1931). — [*16*] JOHNSON, N. G.: Diss. Lund 1939. — [*17*] STELLING, O.: Diss. Lund 1927. — Z. Physik **50**, 506 (1928). — [*18*] HEERDT, B. R., u. J. GOUBEAU: Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948). — SCHÄFER, K.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., Fachgr. Chemie **1944**, 121. — [*19*] LUNDQUIST, O.: Z. Physik **77**, 778 (1932). — [*20*] GOEHRING, M.: Z. anorg. allg. Chem. **253**, 304 (1947). — [*21*] FOSS, O.: Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. **1945**, Nr 2. — [*22*] LUNDQUIST, O.: Z. Physik **89**, 273 (1934). — [*23*] FAESSLER, A., u. M. GOEHRING: Naturwiss. **31**, 567 (1943). — [*24*] ZACHARIASEN, W. H.: Z. Kristallogr. **89**, 529 (1934). — [*25*] Zu den Strukturvorschlägen für Polythionate, die im Laufe der Zeit gemacht wurden, vgl. GOEHRING, M.: Fortschr. chem. Forschg. (im Druck). — [*26*] Zu diesem Begriff vgl. PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond. London 1950. — [*27*] ZACHARIASEN, W. H.: Phys. Rev. **40**, 923 (1932). — [*28*] GOEHRING, M., W. HELBING u. I. APPEL: Z. anorg. allg. Chem. **254**, 185 (1947). — [*29*] GOEHRING, M.: Z. anorg. allg. Chem. **253**, 313 (1947). — [*30*] ARNOLD, M. H. M.: J. Chem. Soc. London **1936**, 1645. — [*31*] GOEHRING, M.: Chem. Ber. **80**, 110 (1947). — GOEHRING, M., H. HERB u. W. KOCH: Z. anorg. allg. Chem. **264**, 140 (1951). — [*32*] RUFF, O., u. E. GEISEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1573 (1904). — GOEHRING, M.: Chem. Ber. **80**, 120 (1947).

*Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br. und Chemisches Institut der Universität Heidelberg.*

Eingegangen am 20. Oktober 1951.

---

# Die Variabilität des Lebendigen.

Von KURT WACHHOLDER, Rostock.

Zu den Grundeigentümlichkeiten alles Lebendigen gehört die Möglichkeit einer erheblichen Variabilität aller Maße und Werte, und zwar ohne jede Beeinträchtigung der Lebensfähigkeit, solange die Schwankungen nur innerhalb gewisser Grenzen bleiben. Das zeigt sich sowohl bei demselben Lebewesen zu verschiedenen Zeiten als auch bei verschiedenen Lebewesen derselben Art zur gleichen Zeit. Es gibt also 1. eine intraindividuelle Variabilität jedes einzelnen Lebewesens und 2. eine interindividuelle bei einer jeden größeren Gruppe von gleichartigen und auch unter gleichen äußeren Bedingungen sich befindenden Lebewesen.

Infolge dieser beiden Variabilitäten gibt es im Gegensatze zur unbelebten Natur für jedes Lebewesen und für jede Art von Lebewesen nicht nur ein einziges richtiges und wahres Maß aller Merkmale, sowohl der morphologischen als auch der physiologischen, sondern für jedes Merkmal gibt es eine ganze Reihe völlig gleichwertiger Größen. Erst wenn die Grenzen überschritten sind, außerhalb derer diese Größen mit der Harmonie der Organisation der betreffenden Art von Lebewesen nicht mehr vereinbar sind, beginnt eine Minderwertigkeit in bezug auf Lebenstauglichkeit, bzw. beginnt, medizinisch ausgedrückt, das Pathologische.

Bei jeder Art von Lebewesen und ebenso bei jedem einzelnen Individuum dieser Art besteht eine Polarität zwischen der Tendenz zur Variabilität und damit zur Mannigfaltigkeit der Erscheinungs-, Reaktions- und Äußerungsmöglichkeiten einerseits sowie der für Konstanz und Kontinuität sorgenden Organisation dieser Art andererseits.

Blickt man über die einzelnen Arten von Lebewesen hinaus, so sieht man in größerem Rahmen scheinbar ganz die gleiche Polarität in der zähen kontinuierlichen Beibehaltung eines und desselben Bauplanes durch einen jeden der großen Stämme des Tier- und Pflanzenreiches hindurch und der Mannigfaltigkeit seiner Verwirklichung in den verschiednen Unterstämmen, Gattungen, Familien und Arten. Tatsächlich haben wir aber bei dieser dritten Tendenz zur Variantenbildung der lebendigen Natur insofern etwas ganz anderes vor uns, als hier die Varianten qualitativ verschieden sind, während die beiden erstgenannten Variabilitäten rein quantitativer Art sind. Dieser ganz wesentliche Unterschied wird meist nicht klar erkannt, und so wird der Ausdruck Variabilität öfter auch für diese dritte Tendenz zur Vermannigfaltigung gebraucht. Dies sollte künftig vermieden werden; denn wie ungemein wichtig eine klare Ausdrucksweise und Begriffsbildung hier ist, das ergibt sich daraus, daß der ganze Streit um die DARWINsche Selektionslehre genau besehen nichts anderes ist als ein Streit darum, ob die rein quantitativen Schwankungen innerhalb der Organismen einer

Art zu qualitativen Unterschieden sich kumulieren können und damit zur Bildung einer neuen Art, oder ob dies nicht möglich ist. Eine Stellungnahme zu diesem in der letzten Zeit bekanntlich neu aufgelebten Streite liegt ganz außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit. In ihr sind mit dem Ausdrucke Variabilität nur die beiden erstgenannten rein quantitativen Arten von biologischen Schwankungen bzw. Abweichungen gemeint.

Im vorliegenden Zusammenhange erscheint jedoch wichtig, daran zu erinnern, daß als eines der entscheidendsten Argumente gegen die Auffassung DARWINs, die Variabilität in diesem engeren hier gebrauchten Sinne sei der Ausgangspunkt für die Entstehung neuer Arten, das Ergebnis der Züchtungsversuche von JOHANNSEN an Bohnen gilt. JOHANNSEN [*8*] fand, daß, wenn er nicht wie die früheren Untersucher von genotypisch uneinheitlichem Material ausging, sondern von sicher reinen Linien und aus diesen dann die stärksten Plus- und Minusvarianten isolierte, in deren Nachkommenschaft stets doch wieder die ganze alte Variationsbreite mit demselben Durchschnittswerte erschien. Er schloß daraus, daß, im Gegensatz zu DARWIN und auch vor allem zu GALTON, die Variabilität nicht zu erbkonstanten Verschiebungen der Werte führe. Ob mit den Untersuchungen von JOHANNSEN wirklich das letzte Wort in dieser Frage gesprochen worden ist, soll hier nicht näher diskutiert werden. Hier wurden sie nur angeführt, weil JOHANNSEN selbst und mit ihm andere Forscher, z. B. NAEGELI [*11*], daraus den Schluß zogen, daß mithin der Variabilität jeglicher biologischer Wert abzusprechen sei, da nur das Vererbbare, das, was sich über Generationen konstant erhält, wichtig und wesentlich sei.

Hier offenbart sich nämlich einer der Gründe für eine seit Jahrzehnten festzustellende auffällige Vernachlässigung der Erscheinung der Variabilität in den biologischen Wissenschaften, obwohl sie eine der Grundeigentümlichkeiten alles Lebendigen ist. Es ist dies die in neuerer Zeit, z. B. im Wiederaufleben der Typenlehre, wieder stärker hervortretende Neigung, in der oben genannten Polarität der Lebenserscheinungen dem einen der beiden Pole, nämlich dem „ruhenden in der Erscheinungen Flucht", den unbedingten Vorrang einzuräumen. Das ist sicher nicht im Sinne von GOETHE, auf welchen sich die Vertreter der Typenlehre so gerne zu berufen pflegen; denn GOETHE hat über dem „Sein und Bleiben" andererseits doch den Gegenpol, das „Werden" keineswegs geringer eingeschätzt. GOETHE war sich vielmehr sehr wohl bewußt, daß die Fülle des Lebens allein auf seiner die Mannigfaltigkeit gewährenden Variabilität beruhe.

Im besonderen kann man, wenn sich wirklich endgültig bestätigen sollte, daß die Variabilität nicht zu erbkonstanten Verschiebungen zu führen vermag, daraus wohl doch nicht mit JOHANNSEN und NAEGELI den Schluß ziehen, daß dann die Variabilität biologisch wertlos sei. Warum soll eine vom Durchschnitt abweichende Ausbildung dieser oder jener Eigenschaft nicht auch, ohne vererbbar zu sein, Lebenswert besitzen können? Dies von vornherein leugnen, heißt nichts anderes als jede physiologische Einsicht von vornherein für nebensächlich, für an der Oberfläche haftenbleibend zu halten; denn dem Physiologen enthüllt sich das „Leben" nicht als etwas Statisches, sondern als ein dynamisches Gleichgewicht von Geschehnissen, mithin als etwas von Natur aus Variables.

Man sollte meinen, daß demgemäß wenigstens von seiten der Physiologen der Variabilität des Lebendigen besondere Beachtung und Bedeutung beigemessen werde. Das ist aber nicht der Fall. Man trägt ihr zwar in den Einzelangaben Rechnung, indem man z. B. für den Blutdruck oder die Pulsfrequenz usw. neben dem Mittelwert noch die Streuung um diesen angibt. Die Erscheinung der Variabilität als solche wird jedoch in keinem einzigen Lehr- oder Handbuche der Physiologie erörtert. Der Grund für dieses stillschweigende Übergehen auch in der Physiologie, trotzdem man dort doch geradezu dauernd darauf gestoßen wird und gezwungen ist, ihr Rechnung zu tragen, ist nicht schwer zu finden. Er liegt darin, daß die Variabilität des Lebendigen von dem ersten Forscher, der sich eingehend mit ihr beschäftigte, nämlich von dem belgischen Anthropologen QUÉTELET, vor gut einem Jahrhundert als eine der Fehlerstreuung der Messungen gleichzusetzende reine Zufallsabweichung angesehen wurde. Seitdem galt und gilt auch jetzt noch ihr reiner Zufallscharakter als erwiesen, und dementsprechend sieht man in ihr offenbar kein allgemein-physiologisches Problem.

Es ist nun das Ziel der folgenden Ausführungen, zu zeigen, daß diese Auffassung falsch ist, daß QUÉTELET und alle Anthropologen, Physiologen, Mediziner usw., welche mit ihm die Variabilität des Lebendigen als eine bloße Zufallsangelegenheit angesehen haben und noch ansehen, sich geirrt haben, sondern daß in und hinter der Variabilität doch etwas für das Lebendige Spezifisches steckt.

Dieser Irrtum entstand folgendermaßen.

### *Arithmetische oder geometrische Variabilität und die Möglichkeit ihrer Unterscheidung im Wahrscheinlichkeitsnetz.*

QUÉTELET [*13*], der immer wieder als Kronzeuge für die ganze Auffassung angeführt wird, fand bei umfangreichen anthropologischen Messungen an über 25000 Soldaten vor allem für die Körperlängen eine Verteilung der Häufigkeiten der einzelnen Werte, welche sehr weitgehend der bekannten glockenförmigen GAUSSschen Zufallsstreuungskurve entsprach (Fig. 1). Auch bei der anderen in der Statistik üblichen graphischen Darstellung, nämlich bei der integralartigen sog. Summenprozentkurve, also bei der Aufzeichnung, wieviel Prozent aller Fälle vom niedrigsten Werte angefangen bis zu dem betreffenden Werte jeweils insgesamt gezählt werden, ergab sich, wie die Fig. 1 weiterhin zeigt, eine Kurve, welche mit ihrer S-förmigen Krümmung scheinbar ganz derjenigen einer arithmetischen Normal- oder Zufallsverteilung entspricht. Abweichungen von der Idealkurve wurden hier wie auch in anderen Fällen einfach auf Unzulänglichkeiten geschoben, welche auch einem sehr großen Material noch „zufällig" anhaften können.

Im Laufe der Zeit zeigte sich aber nun bei den verschiedensten Objekten immer wieder eine besondere Abweichung, nämlich eine Asymmetrie der Verteilung. Diese zeigten auch schon die QUÉTELETschen Kurven, allerdings nur sehr gering. Trotzdem blieb man mit QUÉTELET dabei, die symmetrische Normalverteilung als den im Lebendigen verwirklichten Regelfall anzusehen. Die Asymmetrie schob man störenden

äußeren Faktoren zu, vor allem einer Uneinheitlichkeit des untersuchten Materials. Man begnügte sich damit, mathematische Formeln zur Berechnung der Asymmetrie aufzustellen und die alten GAUSSschen Streuungsangaben dadurch zu ergänzen (PEARSON, JOHANNSEN [8], LENZ). An alledem änderte sich auch nichts, als JOHANNSEN zu Anfang dieses Jahrhunderts nachwies, daß eine schöne „normale" binominale Verteilung keineswegs, wie man mit QUÉTELET gemeinhin glaubte, „Ausdruck für Rassenreinheit, also für biologische (genotypische) Einheitlichkeit des betreffenden Materials" sei. JOHANNSEN fand nämlich, daß bei reinen Linien die Asymmetrie besonders ausgeprägt sei, während gerade bei gemengten Populationen, also bei genotypischer Heterogenität des Materials, die Variation am besten mit der binomalen Verteilung übereinzustimmen pflegt. Merkwürdigerweise konnte trotzdem auch JOHANNSEN sich nicht dazu durchringen, die alte Auffassung fallen zu lassen, die symmetrische GAUSSsche Zufallsstreuung als den Grundcharakter der biologischen Variabilität anzusehen.

Es war lediglich FECHNER [5], welcher, und zwar schon vor den Untersuchungen von JOHANNSEN, aus allen vorliegenden Erfahrungen die Konsequenz zog, daß nicht die symmetrische, sondern die asymmetrische Verteilung die Regel darstelle und die symmetrische nur einen Spezialfall derselben bilde. Diese Ansicht von FECHNER setzte sich jedoch nicht durch, auch nicht als sie später von RAUTMANN [14] stark gestützt wurde. Im übrigen blieben FECHNER und auch RAUTMANN dabei, daß es sich stets um eine Zufallsverteilung handele.

Nun hatte FECHNER weiterhin darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen die Asymmetrie verschwinde oder zu verschwinden scheine, wenn man statt der üblichen numerischen (arithmetischen) eine logarithmische (geometrische) Einteilung der Größenunterschiede wähle und auf der Abszisse auftrage. Man hat dementsprechend zwei Arten der Normalverteilung unterschieden, 1. eine arithmetische oder numerische und 2. eine geometrische oder logarithmische. Dies ist dann in letzter Zeit verschiedentlich erneut wieder betont worden. Hier gebührt SCHROEDER [17] das Verdienst, der erste gewesen zu sein, der für die biologischen Variationen die geometrische Möglichkeit gleichwertig neben die bis dahin allein anerkannte und berücksichtigte arithmetische gestellt hat. SCHROEDER hielt jedoch ebenso wie FECHNER daran fest, daß auch diese geometrische Normalverteilung eine zufallsmäßig bedingte sei. Dasselbe ist nun ganz neuerdings von GEBELEIN und HEITE [6] sowie von PROPPE [12] getan worden.

Diese Unterscheidung zweier Arten von Normalverteilung hat jedoch in die Biologie und auch in die Medizin bisher noch keinen allgemeinen Eingang gefunden. Im Gegenteil, man pflegt hier immer noch zur Kennzeichnung nur die arithmetischen Mittel und die mittleren Abweichungen davon anzugeben, so als wenn es in der lebendigen Natur nur eine Variabilität mit arithmetischer Normalverteilung gäbe.

Daran dürfte vor allem schuld sein, daß die geschwungenen Kurven der üblichen statistischen Darstellung bei den ja nie zu vermeidenden kleinen Abweichungen des empirischen Beobachtungsmaterials von der theoretischen Idealverteilung keine sichere Entscheidung zulassen, was denn nun eigentlich vorliegt, ob es überhaupt erlaubt ist, noch das Bestehen einer Normalverteilung anzunehmen, und erst recht nicht, ob diese dann eine arithmetische oder eine geometrische ist.

So schwebt es auch völlig in der Luft, wenn von GEBELEIN und HEITE sowie von PROPPE die

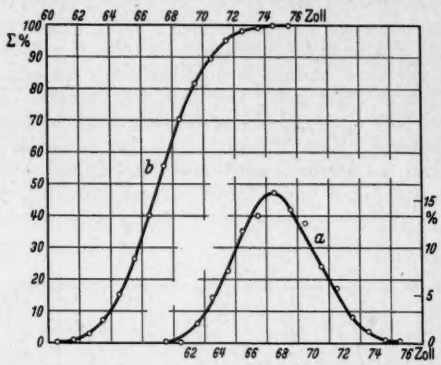



Fig. 1. Von QUÉTELET gefundene Variabilität der Körperlänge von etwa 26000 Soldaten. Darstellung der Häufigkeitsverteilung (*a*: rechts) und der Summenprozente (*b*: links) im gewöhnlichen Koordinatensystem. Abszissen (für a unten, für b oben angegeben): Körperlänge in Zoll. Ordinaten: für *a* (rechter Maßstab) Prozentzahl der Fälle (f%), in denen die Körperlänge den Abszissenwert hat; für *b* (linker Maßstab) Summenprozente (Σ %), d. h. Prozentzahl aller der Fälle, in denen die Körperlänge den Abszissenwert selbst oder einen kleineren Wert hat.

geometrische und nicht die arithmetische Normalverteilung sogar als die für das biologisch Typische erklärt wurde. Dies trifft um so mehr zu, als irgendeine stichhaltige datenmäßige Belegung dieser Behauptung

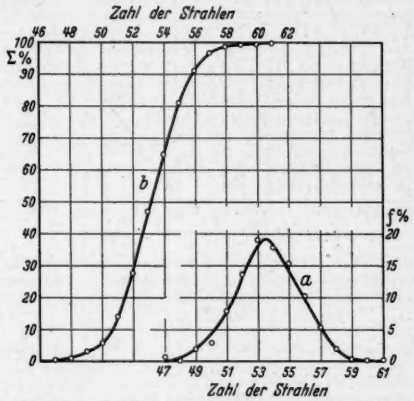



Fig. 2. Variabilität der Zahl der Strahlen in den Schwanzflossen von Butten (nach JOHANNSEN). Darstellung wie Fig. 1 im gewöhnlichen Koordinatensystem. Abszisse: Zahl der Strahlen.

bzw. eine Widerlegung der entgegenstehenden herrschenden, auf QUÉTELET zurückgehenden Auffassung von den Autoren nicht gegeben wurde; denn den alleinigen Hinweis auf eine Gewichtsreihe von 148 Fröschen kann man wohl kaum als ausreichende experimentelle Stütze für eine so weitgehende allgemeine Behauptung ansehen. Die eigentliche Begründung wird von GEBELEIN und HEITE auch theoretisch versucht, nämlich durch den Hinweis, daß die arithmetische Variation eine additive, die geometrische eine multiplikative sei und daß eben auch das organische

Wachstum ein multiplikatives sei im Gegensatz zu demjenigen eines anorganischen Kristalls.

Um zu belegen, daß bei der üblichen statistischen Darstellung die Entscheidung tatsächlich unmöglich ist, sei in der Fig. 2 die Variabilität der Zahl der Strahlen in den Schwanzflossen von Fischen (Butten) in dieser Darstellung gebracht. Dieses Beispiel wurde deshalb gewählt, weil es von JOHANNSEN neben dem QUÉTELETschen als zweiter Beleg dafür vorgebracht wurde, daß die biologische Variabilität der GAUSSschen arithmetischen Zufalls-Normalverteilung entspräche. Die beiden Fig. 1 und 2 sind sich sehr ähnlich. Auf beiden sieht man eine schwache aber deutliche Linksasymmetrie. Kein Mensch kann aber den Kurven ansehen, in welchem von den beiden Fällen, wie es nach den Fig. 4 und 5 tatsächlich ist, trotzdem eine arithmetische Normalverteilung besteht und in welchem eine geometrische.

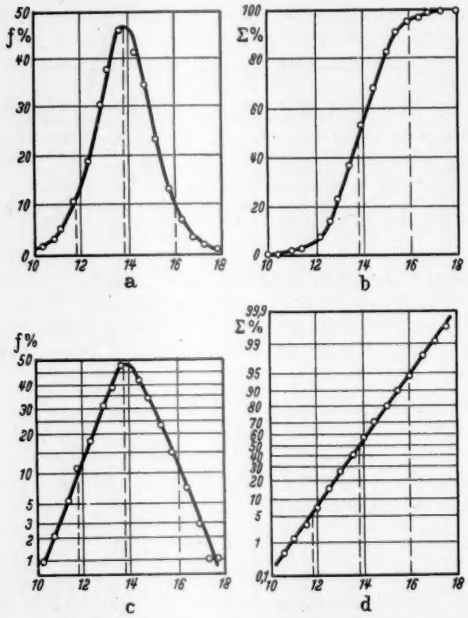



Fig. 3 a—d. Häufigkeitskurve und Summenprozentkurve bei arithmetischer Normalverteilung im gewöhnlichen Koordinatensystem (a bzw. b) und im Wahrscheinlichkeitsnetz nach DAEVES und BECKEL (c und d).

*Anmerkung des Herausgebers:* Die Transformation des Ordinatenmaßstabs nach HAZEN kann man sich etwa in folgender Weise veranschaulichen (entsprechend dem Übergang von den Bildern a und b in Fig. 3 zu c und d). Man zeichnet das Bild der Funktion

$$p = 50 + \frac{100}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} dt = \frac{100}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-u^2} dt.$$

Sie hat etwa das Aussehen der Fig. 3b. Der Wert $u = 0$ gehört zu $p = 50$. Man geht nun von einem bestimmten Punkt der Ordinatenachse (z. B. $p = 60$) parallel zur $u$-Achse nach rechts bis zu der Kurve, von dort senkrecht auf die $u$-Achse. Der dort getroffene Punkt erhält die Bezeichnung 60. Entsprechend verfährt man mit allen anderen Punkten. Mit anderen Worten: Das Stück $p$-50 auf der Ordinatenachse erhält die Länge $u$. Man kann der Größe $p$ auf der linken Seite auch noch einen Faktor zufügen. Man erkennt, daß die um den Wert 50 herumliegenden Punkte dicht zusammengedrängt werden, während die Punkte, die Werten in der Nähe von 0 oder von 100 entsprechen, weit auseinandergezogen werden. Das ist die Ordinateneinteilung in Fig. 3c und d. Es ist klar, daß nach dieser Maßstabveränderung die Kurve 3d eine Gerade werden muß, falls 3b genau der GAUSSschen Verteilung entsprochen hat.

Eine sichere Beurteilung ist nur möglich, wenn bei Bestehen einer Normalverteilung statt der üblichen geschwungenen Kurven Gerade vorliegen müssen; denn ob Punkte mit einer genügenden Genauigkeit entlang einer Geraden liegen oder nicht, das läßt sich leicht und sicher beurteilen. Die nötige Transformation leistet nun eine bestimmte, nach beiden Enden zunehmende Auseinanderzerrung der Ordinaten bzw. der als solche aufgetragenen Prozente der Summenkurve der Fälle. Das Prinzip dieser Transformation stammt von dem amerikanischen Ingenieur HAZEN (Näheres bei E. WEBER [*20*]). Der deutsche Ingenieur DAEVES und der Lebensmittelchemiker BECKEL [*3*] und [*4*] haben dann dieses Verfahren als sog. „Wahrscheinlichkeitsnetz" ausgebaut. Sie haben es für die

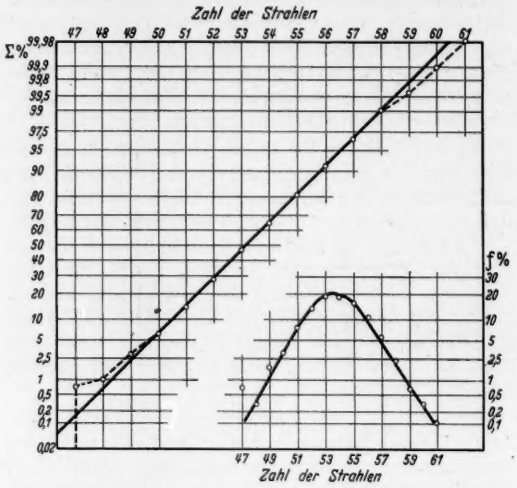



Fig. 4. Variabilität der Zahl der Strahlen in Schwanzflossen von Butten wie in Fig. 2, doch Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz. Gute arithmetische Normalverteilung. Abszisse: Zahl der Strahlen.

Beurteilung von Industrie- und Lebensmittelerzeugnissen benutzt, aber auch schon für biologische Zwecke empfohlen. Ihrer Anregung folgend, hat SCHROEDER das Wahrscheinlichkeitsnetz auch schon für die Beurteilung biologischer Variationen verwandt, doch konnte SCHROEDER noch nicht zu entscheidenden Ergebnissen gelangen, weil gegen das von ihm untersuchte, von RAUTMANN stammende Material nicht zu Unrecht der Einwand erhoben werden kann, daß es ein mehrfach ausgesiebtes sei (RÖSSLE [*15*]) und somit nicht der von FECHNER erhobenen Grundforderung entspräche, daß keinerlei Auslese vorgenommen werden dürfe, weil dies zu einer Entstellung der wirklichen Verteilung führen kann.

Bildet nun in diesem sog. Wahrscheinlichkeitsnetz die Summenprozentkurve bei numerischer Abszisseneinteilung eine Gerade, wie dies in der DAEVES und BECKEL entlehnten Fig. 3 bei einem hier nicht näher interessierenden technischen Beispiele der Fall ist, dann liegt eine arithmetische Normalverteilung vor. Zugleich muß dann die Häufigkeitsverteilungskurve gleichschenklig mit gestreckten Schenkeln sein. Bildet die Summenprozentkurve einen nach oben gekrümmten Bogen, so kann man versuchen, ob dieser sich zu einer Geraden streckt, wenn man auf der Abszisse nicht gleich große Unterschiede der Numeri, sondern

solche der Logarithmen der Merkmalswerte in gleich großen Abständen aufträgt. Ist dies der Fall, dann besteht eine geometrische Normalverteilung.

Es wurde nun die Variabilität einer ganzen Reihe morphologischer, physiologischer und physiologisch-chemischer Merkmale von Menschen, Tieren und auch Pflanzen im Wahrscheinlichkeitsnetz[1]) überprüft, wobei teils eigenes Untersuchungsmaterial benutzt wurde, teils in der Literatur gefundenes.

Sehen wir zunächst, als was für eine Art von Variation sich im Wahrscheinlichkeitsnetz die beiden in Fig. 1 und 2 gebrachten Fälle erweisen, die, wie gesagt, immer als Kronzeugen dafür angeführt werden, daß die biologische Variabilität einer arithmetischen Normalverteilung folge. Fig. 4 zeigt, daß dies bezüglich der Zahl der Strahlen in den Schwanzflossen mit Ausnahme weniger Prozente an den beiden Enden des Variationsbereiches tatsächlich mit aller nur wünschenswerten Vollkommenheit der Fall ist. Aus der Fig. 5 ergibt sich, daß hingegen die Körperlänge der QUÉTELETschen Soldaten nicht eine arithmetische, sondern eine geometrische Normalverteilung aufweist. Daß letzteres für die Körperlänge ganz allgemein gilt, ergab sich dann, als noch das ungewöhnlich große Material von SCHWIENING [*18*] (etwa 110000 deutsche Rekruten) sowie das Material von LINDERS (47000 schwedische Rekruten) und schließlich dasjenige von RAUTMANN (auf Fliegertauglichkeit untersuchte Soldaten) überprüft wurde. Um nun den bereits erwähnten Einwand zu entkräften, daß es sich bei diesen Untersuchungen um ein ausgelesenes Material handele, was statistisch nicht zulässig sei, wurden noch eigene Untersuchungen an Rostocker Schülern verschiedenen Alters angestellt, wobei die einzige sicher zulässige Auslese getroffen wurde, daß nur völlig gesunde Personen genommen wurden. Aber auch hier ergab sich überall einwandfrei eine geometrische Variation der Körperlänge.

QUÉTELET hat sich also tatsächlich geirrt, als er für die Körperlänge das Bestehen einer rein zufallsmäßigen arithmetischen Normalverteilung gefunden zu haben glaubte. Er hat sich auch bezüglich anderer Maße geirrt. So variieren z.B. seine für den Brustumfang gefundenen Werte, im Wahrscheinlichkeitsnetz überprüft, geometrisch und nicht arithmetisch. Der Ausgangspunkt und die Grundlage der nunmehr ein gutes Jahrhundert lang herrschenden Auffassung, *daß die Variabilität des Lebendigen ganz allgemein derjenigen einer* GAUSS*schen Zufallsstreuung entspreche und darum kein besonderes biologisches Interesse beanspruchen könne, hat sich somit als ein Irrtum herausgestellt.*

Immerhin hat sich an dem anderen soeben behandelten Beispiele ergeben, daß eine arithmetische Normal- bzw. Zufallsverteilung im Biologischen doch wenigstens vorkommen kann. So drängte sich nunmehr die Aufgabe auf zu prüfen, bei welcher Art von biologischer Variabilität und in welchem Umfange sich eine arithmetische oder eine geometrische Normalverteilung findet oder vielleicht auch keine von beiden.

Bei der Verfolgung dieser Aufgabe an zahlreichen Merkmalsbeispielen zeigte sich nun, daß man hier das Vorhandensein zweier Arten von Variabilität, welche schon von JOHANNSEN und von GÜNTHER unterschieden worden sind, berücksichtigen muß. Es handelt sich 1. um eine Variabilität, bei welcher die Werte gleitend zu- und abnehmen (kontinuierliche Variabilität) und 2. um eine solche, bei welcher dieses nur sprungweise in ganzen Zahlen möglich ist (diskontinuierliche Variabilität). Die Körperlänge ist ein Beispiel für die erstere Art von Variabilität, die Zahl der Flossenstrahlen ein Beispiel für die letztere. Hierauf beruht nun, wie in den folgenden Abschnitten näher zu erörtern sein wird, der zwischen diesen beiden Beispielen gefundene Unterschied in der Art der Verteilung.

### *Die kontinuierliche Variabilität.*

Kontinuierlich ist einmal die *Variabilität aller morphologischen Größen, welche auf Wachstumsvorgängen beruhen.* Hier wurde außer der Körperlänge des

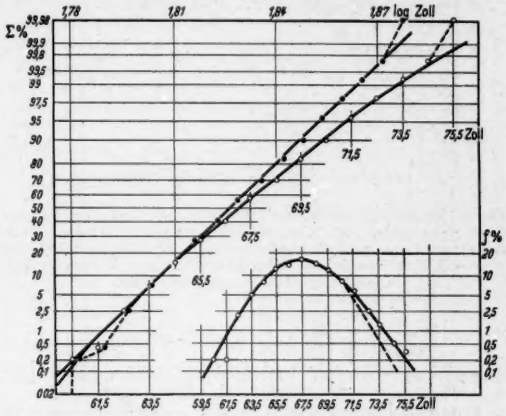



Fig. 5. Variabilität der Körperlänge der QUÉTELETschen Soldaten ins Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen. o——o numerische (arithmetische), •——• logarithmische (geometrische) Abszisseneinteilung. Im numerischen Maßstabe Häufigkeitsverteilungskurve ungleichschenklig, Summenprozentkurve durchgehend nach unten gekrümmt. Letztere im geometrischen Maßstabe eine Gerade, also geometrische Normalverteilung, da auch die nicht eingezeichnete Häufigkeitsverteilung jetzt gleichschenklig.

Menschen noch dessen *Herzgröße* und *Brustumfang* untersucht, wobei das von RAUTMANN gewonnene Material zugrunde gelegt wurde. Die Angabe von SCHROEDER, daß diese beiden letzteren Größen ebenso wie die Körperlänge geometrisch variieren, bestätigte sich dabei. Bezüglich der Beckenbreite und der Schädellänge konnte SCHROEDER sich nicht entscheiden, ob hier eine arithmetische oder eine geometrische Variabilität vorliegt. Am gleichen schon von SCHROEDER geprüften Material wurde hier folgendes gefunden: Für die *Beckenbreite* von 1505 von BACH gemessenen Turnern ergab sich im Wahrscheinlichkeitsnetz einwandfrei eine geometrische Variabilität. Messungen bzw. Überprüfungen an den für die Geburtshilfe wichtigen Beckenmaßen weiblicher Personen sind noch im Gange. Bei dem von JOHANNSEN mitgeteilten Material der *Schädellänge* von etwa 2700 schwedischen Rekruten zeigte sich hingegen eindeutig eine arithmetische Verteilungsart. Die Summenprozente lagen nämlich bei numerischer Einteilung sehr gut auf einer Geraden, während bei logarithmischer Einteilung sich eine leicht, aber deutlich nach unten durchgebogene Kurve ergab.

[1]) Die Firma Schleicher und Schüll, Einbeck (Hannover), liefert Wahrscheinlichkeitspapiere mit geometrischer Abszisseneinteilung (Nr. 297 1/2 A 3) und mit gewöhnlicher linearer (Nr. 298 1/2 A 3). Wir verwendeten nur letzteres, nötigenfalls wurden die Logarithmen der Werte als Abszisse aufgetragen.

Dieses letztere Verhalten, nur noch sinnfälliger, fand sich nun auch für ein ebenfalls von JOHANNSEN mitgeteiltes Material über ein *pflanzliches Längenmaß*, nämlich für die Variabilität der Länge — und übrigens ebenso auch der Breite — von 457 von einem einzigen Baume stammenden Eicheln. Fig. 6 gibt das Ergebnis wieder. Bei numerischem Maßstabe liegen hier die Summenprozente ganz ausgezeichnet entlang einer

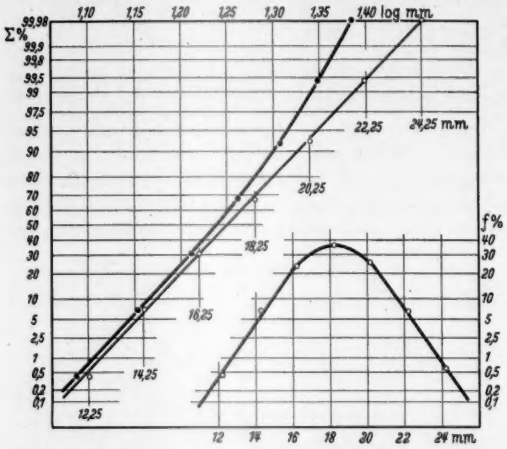



Fig. 6. Variabilität der Länge von 457 Eicheln desselben Baumes (nach JOHANNSEN). Bei logarithmischer Einteilung (•——•) Summenprozentkurve nach oben gekrümmt; bei numerischer Einteilung (o —— o) eine Gerade und Häufigkeitsverteilung gleichschenklig, also arithmetische Normalverteilung.

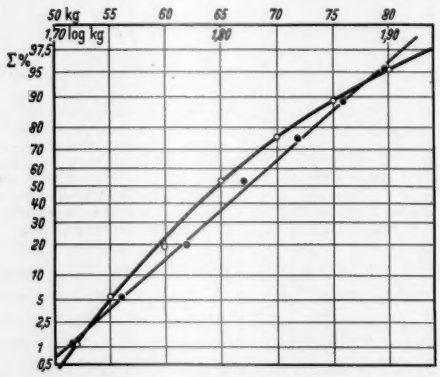



Fig. 7. Geometrische Normalverteilung der Körpergewichte von 73 18- bis 20jährigen Abiturienten, Rostock 1951. Summenprozentkurve bei o——o numerischer und bei •——• logarithmischer Abszisseneinteilung.

Geraden und auch die Häufigkeitsverteilungskurve ist schön gleichschenklig, während bei logarithmischem Maßstabe die Summenprozentkurve eine erhebliche Krümmung nach oben zeigt. Gerade dieses letztere Verhalten ist übrigens ein wichtiges methodisches Kriterium, wenn die Punkte bei numerischer Einteilung nicht so exakt entlang einer Geraden liegen, daß man zweifelhaft ist, ob man wirklich das Bestehen einer arithmetischen Normalverteilung annehmen darf. Dieses Ergebnis bei einem von einem einzigen Baume stammenden Material ist deshalb so wertvoll, weil hier die genotypische Einheitlichkeit absolut gesichert ist und weil zweitens äußere Störungen wie z.B. durch Unterschiede in der Zufuhr von Aufbaustoffen eine weit geringere Rolle gespielt haben dürften als bei einem von verschiedenen Bäumen oder Sträuchern stammenden Material, auch wenn diese auf dem gleichen Versuchsfeld gezogen wurden. So ist es nicht verwunderlich, wenn im letzteren Falle, nämlich bei den ebenfalls von JOHANNSEN mitgeteilten Werten von Bohnen, mehrfach stärkere Abweichungen von einer Normalverteilung gefunden wurden. Man braucht deswegen nicht anzunehmen, daß hier ein Fall gefunden worden sei, in welchem die biologische Variabilität keiner der beiden Normalverteilungen folge.

Über tierische Maße konnten leider bisher in der Literatur keine genügend umfangreichen und genauen Angaben gefunden werden.

Obwohl das überprüfte Material also noch recht spärlich ist, so kann doch schon gesagt werden, daß bezüglich der Variabilität der morphologischen Größenmaße die Verhältnisse nicht einheitlich liegen. Auf die möglichen Gründe hierfür sei erst am Ende dieses Abschnittes eingegangen.

Zuvor sei erst die *Variabilität der Gewichtsmaße* besprochen. Hier wurde zunächst für das menschliche Körpergewicht ein einwandfrei geometrisches Variieren festgestellt und zwar nicht nur an dem bereits von SCHROEDER geprüften Rekrutenmaterial von RAUTMANN, sondern auch an dem weit umfangreicheren von SCHWIENING, sowie an eigenem, nicht ausgelesenem und daher statistisch einwandfreiem Material von Rostocker Schulkindern. Die Fig. 7 belegt dies beispielsweise an 73 Abiturienten. Dieses Beispiel zeigt zugleich, daß man mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes schon mit einem recht kleinen Material zu eindeutigen statistischen Ergebnissen gelangen kann, wenigstens für den nur wenige äußerste Prozente nicht umfassenden Hauptteil des Variationsbereiches.

An einzelnen Organen wurde bisher lediglich das *Gewicht von Gehirnen* überprüft und zwar an einem schon von GÜNTHER herangezogenen Material von 416 Männern. Es ergab sich auch hier eine eindeutige geometrische Variabilität.

Auch für das *Gewicht von nicht menschlichem Material* wurde, soweit dieses von genügend einheitlicher Herkunft war, ausnahmslos eine geometrische und nicht eine arithmetische Variabilität gefunden. Für das Gewicht von Fröschen hatten das GEBELEIN und HEITE bereits gefunden, wenn auch noch nicht im Wahrscheinlichkeitsnetz gesichert. Für pflanzliches Material stellten wir das bei den von JOHANNSEN mitgeteilten Gewichten von Bohnen und von Haferkörnern fest.

Hinsichtlich des Gewichtes fand sich mithin, soweit das Material überhaupt so einheitlich war, um eine geregelte Verteilung erwarten zu lassen, ausnahmslos eine solche geometrischer Art. Insofern haben also GEBELEIN und HEITE ihren an Fröschen erhobenen Befund richtig verallgemeinert gehabt.

Es fragt sich nunmehr, wie das zu erklären ist, daß hier die Variabilität eine geometrische und keine arithmetische ist. GEBELEIN und HEITE meinen, dies beruhe auf der Eigenart des organischen Wachstums. Ein Lebewesen wachse im Gegensatz zu einem anorganischen Kristall durch Vergrößerung aller seiner einzelnen Teile. Eine solche Vergrößerung käme aber mathematisch der Multiplikation mit einem Faktor gleich und die geometrische bzw. logarithmische Zu-

nahme ist ja eine solche multiplikative Zunahme, während die arithmetische bzw. numerische Zunahme eine additive ist. Diese Auffassung kommt also darauf hinaus, daß am Zufallscharakter der biologischen Variabilität festgehalten wird, nur mit der Modifikation, daß dieser sich infolge der „multiplikativen Verkettung" des Wachstumsgeschehens in geometrischer statt in arithmetischer Form zeigen muß. Zu dieser Auffassung paßt nun sehr gut, daß bei den JOHANNSENschen Bohnen, wenn man das Gewicht nimmt, also ein Maß, in welchem die Mehrdimensionalität des Wachstums zum Ausdruck kommt, sich eine geometrische Variabilität ergab, hingegen eine arithmetische, wenn man nur eine Dimension des Wachstums untersuchte, nämlich lediglich die Länge. Nicht dagegen erklärt sich so, daß bei verschiedenen eindimensionalen Wachstumsmaßen des Menschen (Körperlänge, Bekkenbreite) auch eine geometrische Variabilität gefunden wurde. Es muß also noch etwas anderes mit im Spiele sein. Was dies sein dürfte, kann erst erörtert werden, nachdem die Art der Variabilität physiologischer Größen dargelegt worden ist.

Die *Variabilität physiologischer Werte* erwies sich entgegen dem, was allgemein als selbstverständlich angenommen zu werden pflegt, als nicht arithmetischer, sondern geometrischer Art. Dies wurde außer an verschiedenen in der Literatur gefundenen Angaben vor allem an einem eigenen umfangreichen Material festgestellt, welches in den letzten Jahren gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern, vor allem mit Dr. BECKMANN, an Rostocker Schülern und Schülerinnen von 11 bis 20 Jahren und an Studenten und Studentinnen von 21 bis 25 Jahren gewonnen wurde. Dabei wurde sorgfältig darauf geachtet, daß durch genaue ärztliche Kontrolle[1]) alle Personen ausgemerzt wurden, die nicht als vollständig gesund anzusehen waren. Fig. 8 zeigt als Beispiel das Verhalten des systolischen Blutdruckes bei 161 Schülern von 13 bis 16 Jahren. Außer für den systolischen Blutdruck wurde die geometrische Variabilität auch für den diastolischen festgestellt, ferner für die Pulsfrequenz sowie auch für die absoluten Zahlen aller einzelnen Arten von weißen Blutkörperchen. Was die in der Medizin meist untersuchten prozentualen Anteile der einzelnen Arten von Leukozyten betrifft, so zeigte sich der geometrische Charakter der Verteilung ganz besonders ausgeprägt bei den Eosinophilen und bei den stabkernigen Neutrophilen (Fig. 9).

Bezüglich der *Variabilität physiologisch-chemischer Werte* stehen uns eigene Erfahrungen nicht zur Verfügung, und in der Literatur fanden sich nur wenige so umfangreiche und so ausführliche Angaben, daß eine einwandfreie statistische Auswertung möglich erschien. Diese Vorbedingung erfüllten einmal Angaben von JOHANNSEN über den Prozentgehalt an Fett bei Haferkörnern und zweitens solche über denjenigen an Stickstoff in der Trockensubstanz von Kartoffeln. Während im ersteren Falle die Abweichungen zu stark waren, um eine arithmetische oder geometrische Normalverteilung annehmen zu können, ergab sich für den zweiten Fall eindeutig, daß letzteres zutrifft (Fig. 10). Schließlich erwies sich noch die medizinisch viel untersuchte Senkungsgeschwindigkeit der roten

[1]) Wir sind hierbei den Schulärzten der Stadt Rostock, den Herren Dr. med. BLUME und SCHRÖDER sowie dem Leiter der Rostocker Medizinischen Universitätsklinik Herrn Prof. Dr. V. SCHILLING sehr zu Dank verpflichtet.

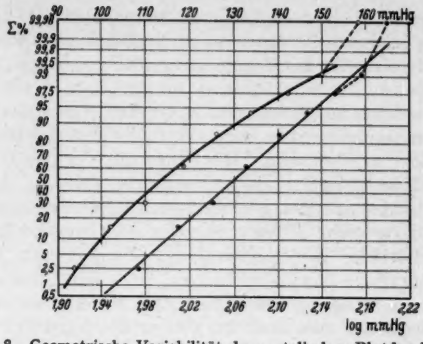



Fig. 8. Geometrische Variabilität des systolischen Blutdruckes bei 161 13- bis 16jährigen Schülern, Rostock 1951. Kurvenbezeichnung wie Fig. 7.

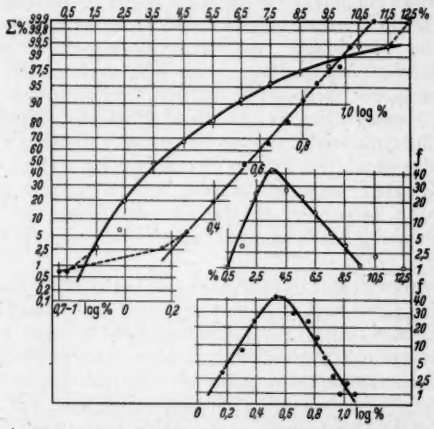



Fig. 9. Geometrische Variabilität des Prozentgehaltes des Blutes von 150 gesunden Erwachsenen (Rostock 1948/49) an stabkernigen neutrophilen Zellen. Unten rechts Häufigkeitsverteilungskurven bei numerischer und bei logarithmischer Abszisseneinteilung, oben links die zugehörigen Summenprozentkurven. Bei letzteren beziehen sich die auf einer Parallelen liegenden Punkte (○ bzw. •) auf denselben Prozentgehalt des Blutes an den genannten Zellen. Kurvenbezeichnung wie Fig. 7.

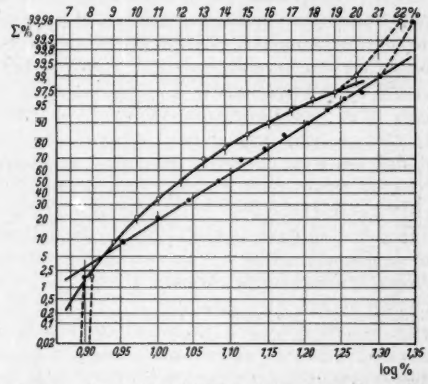



Fig. 10. Geometrische Variabilität des Prozentgehaltes an N-haltiger Substanz von Kartoffeln (nach JOHANNSEN). Kurvenbezeichnung wie Fig. 7.

Blutkörperchen, welche von dem Verhältnis der Albumine und Globuline im Blute abhängt, als ausgesprochen geometrisch variierend (Untersuchungsmaterial von v. NEERGARD).

Voraussetzung dafür, daß eine geometrische Normalverteilung gefunden wurde, war erstens, daß

vorher wirklich so sorgfältig wie nur möglich alle nicht völlig gesunden Personen ausgeschaltet worden waren. Zweitens mußte das Material ein einheitliches sein, und drittens mußte, was damit zusammenhängt, das Merkmal, welches untersucht wurde, ein einfaches und nicht ein zusammengesetzes sein. War das Material uneinheitlich, so etwa wenn Jahrgänge mit verschiedenen Variationsbereichen zusammengefaßt wurden, dann verwischte sich der geometrische Charakter, und es resultierte nicht selten eine mehr oder weniger gute arithmetische Normalverteilung. Findet man eine arithmetische Normalverteilung, so beweist das also durchaus nicht, daß ein einheitliches Material vorliegt. Im Gegenteil, man muß dann sogar den Verdacht auf Uneinheitlichkeit hegen. Dies entspricht ganz der schon erwähnten, von JOHANNSEN bei seinen Erblichkeitsuntersuchungen gemachten Feststellung, daß die in reinen Linien gewöhnlich zu findende stark asymmetrische Variabilität bei daraus gemengten Populationen ihre Asymmetrie — wir können nunmehr genauer sagen: ihren geometrischen Verteilungscharakter — weitgehend zu verlieren pflegt. Verständlich ist, daß ganz analog eine geometrische Verteilung zwar für die absoluten Zahlen der einzelnen Arten von Leukozyten gefunden wurde, nicht dagegen oder nicht so ausgeprägt für die aus allen diesen sich zusammensetzende Gesamtzahl aller Leukozyten (WACHHOLDER [*19*]).

Wie ist es nun zu verstehen, daß bei so verschiedenartigen physiologischen und physiologisch-chemischen Merkmalen, sofern die Vorbedingungen für eine Normalverteilung gegeben waren, diese stets einen geometrischen Charakter aufwies? Die einheitliche Erklärung hierfür möchten wir darin erblicken, daß alle eben angeführten von uns geprüften Variationen Folgen von Reizungen bzw. von Erregungen sind. Dies trifft sowohl für die Pulsfrequenz und den Blutdruck als auch für die Ausschüttung der einzelnen Arten von Leukozyten ins zirkulierende Blut ganz bestimmt zu, und die Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit sowie den Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen kann man zumindest damit in Verbindung bringen. Für die Abstufung der Wirksamkeit physiologischer Reize bzw. für die Größe der resultierenden Erregungen besagt aber das WEBER-FECHNERsche Gesetz, daß diese geometrisch bzw. logarithmisch erfolgen. Von diesem Gesetz gibt es zwar Ausnahmen, wie vor allem diejenige, daß ein Reiz entweder überhaupt nicht wirksam ist oder wenn, dann gleich maximal (sog. Alles- oder -Nichts-Gesetz). Diese Ausnahme ist aber ein nur in wenigen hochdifferenzierten Gebilden wie z. B. dem Herzmuskel und dem Nerven verwirklichter Spezialfall. Wenn im übrigen das WEBER-FECHNERsche Gesetz da, wo es gilt, dies auch nur für einen gewissen mittleren Variationsbereich tut, so ist darin kein Grund gegen seine Heranziehung zur Erklärung der physiologischen Variabilität gegeben; denn auch diese folgt ja, wie die Fig. 8—10 zeigen, nur in einem mittleren Bereiche der geometrischen Normalverteilung.

Zur Stütze dieser Auffassung vom Wesen der physiologischen Variabilität sei darauf hingewiesen, daß ganz kürzlich KIESE für die Wirkungskurve eines so ausgesprochenen Erregungsstoffes wie des Azetylcholins gezeigt hat, daß diese bei logarithmischer Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz eine Gerade ist. Wenn KIESE [*10*] fand, daß dies bei anderen pharmakologischen bzw. toxikologischen Reaktionen nicht der Fall ist, so z. B. nicht für die Wirkung von Narkotika oder für die Bildung von Hämiglobin, so ist dies nach der hier vertretenen Auffassung nicht verwunderlich. Bei diesen letzteren Reaktionen handelt es sich ja gar nicht um solche, die auf dem Wege über Reizungs- und Erregungsprozesse ausgelöst worden sind, sondern um Auswirkungen ganz anderer Art, z. B. im letzteren Falle um solche enzymatischer Art. Gerade darin, daß pharmakologische, toxikologische und entsprechende Reaktionen nur dann eine geometrische bzw. logarithmische Abstufung zeigen, wenn sie über Erregungsvorgänge ablaufen, möchten wir eine wesentliche Stütze für unsere Auffassung erblicken, daß *die physiologische Variabilität mit ihrem geometrischen Charakter auf der Besonderheit der Reizbarkeit bzw. Erregbarkeit der lebendigen Organismen und ihrer Teile beruht.* Hiermit dürfte sich, nebenbei gesagt, eine Möglichkeit eröffnen für die wichtige Prüfung, ob ein physiologisches, pharmakologisches oder sonst ein medizinisches oder biologisches Geschehen an eine Reizung bzw. Erregung von Lebewesen oder einzelner ihrer Organe gebunden ist oder nicht.

Im übrigen gibt die soeben entwickelte Auffassung nicht nur eine Erklärung für die physiologische Variabilität ab, sondern auch eine solche für die morphologische, wenigstens soweit diese auf Wachstumsvorgängen beruht und dabei auch einen geometrischen Charakter aufweist. Es wurde oben ausgeführt, daß die einzige hierfür bisher gegebene Erklärung, nämlich diejenige von GEBELEIN und HEITE, welche dies rein mathematisch auf den multiplikativen Charakter zurückführen möchte, für pflanzliches Wachstum zutreffen kann, nicht dagegen für menschliches und auch tierisches Wachstum. Bei letzterem muß ein anderer Faktor bestimmend sein, da hier auch schon bei eindimensionaler Messung die Variabilität sich als geometrisch erweist.

Diesen maßgebenden Faktor möchten wir nun darin erblicken, daß das menschliche wie auch das tierische Wachstum, zumindest dasjenige der Wirbeltiere, hormonal gelenkt wird, und zwar von Hormonen, von denen wir, wie z. B. von den entsprechenden Hormonen der Schilddrüse und der Hypophyse, wissen, daß sie nur auf dem Wege über Erregungen der lebendigen Substanz wirken. Bei den Pflanzen gibt es zwar auch Stoffe, welche als Wachstumshormone bezeichnet werden. Deren Wirkungsweise ist zwar noch nicht ganz geklärt, nach BÜNNING [*2*] dürften katalysatorische Einflüsse dabei im Vordergrund stehen. Jedenfalls ist es aber, wie BÜNNING weiter zeigte, abwegig, die Wachstumsgeschwindigkeit als Resultante der Konzentration des Wachstumsstoffes und des Reaktionsvermögens auf diesen anzusehen. Das heißt aber nichts anderes als daß, im Gegensatz zum Menschen und zu den Wirbeltieren, bei den Pflanzen das Wachstum nicht durch Erregungsauslösungen seitens der Wachstumsstoffe gesteuert zu werden scheint. Überhaupt spielen ja auch sonst bei den Pflanzen im Verhältnis zu den Tieren für die Regulierung der Lebensvorgänge Erregungen eine wesentlich geringere, ja vielfach sogar eine direkt untergeordnete Rolle.

(Fortsetzung folgt.)

# Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

## Der Mechanismus des Photolyse-Photosynthese-Systems der grünen Pflanzen.

Erwiderung auf die Mitteilung von R. SCHENCK.

*Zu der Mitteilung von* RUDOLF SCHENCK *über Photosynthese*[1]) sei bemerkt, daß bei den Versuchen über die 1-Quanten-Reaktion der Photosynthese von BURK und WARBURG[2]) sowohl die Entwicklung des Sauerstoffs als auch die Fixierung der Kohlensäure von Minute zu Minute gemessen worden sind — mit der 2-Gefäßmethode, die die Grundlage der modernen Arbeiten über Photosynthese bildet und die ausführlich beschrieben worden ist[2]). Nach SCHENCK dürfte bei Belichtung vorher verdunkelter Chlorella zunächst nur Sauerstoff entwickelt, aber keine Kohlensäure fixiert werden, während in Wirklichkeit bereits in der ersten Hellminute, in der die Quantenausbeute 1 ist, sogar etwas mehr Kohlensäure fixiert als Sauerstoff entwickelt wird. Berücksichtigt man also die Experimente, so wird man SCHENCKs Erklärung ablehnen müssen.

*Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie.*
OTTO WARBURG.

Eingegangen am 22. März 1952.

[1]) SCHENCK, R.: Naturwiss. **39**, 89 (1952).
[2]) BURK, DEAN, u. OTTO WARBURG: Z. Naturforsch. **6b**, 12 (1951). — WARBURG, OTTO, HORST GELEICK u. KLAUS BRIESE: Z. Naturforsch. **6b**, 417 (1951).

## Zur nicht-linearen Elektrodynamik.

Es ist einer der größten Mängel der klassischen Elektronentheorie, daß der aus ihr folgende Erhaltungssatz nicht die Form hat:

$$Y_{kn,n} = 0, \tag{1}$$

$Y_{kn}$ ist ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe; das Komma bedeutet partielle Differentiation nach der Koordinate $x_n$. Man kann deshalb in dieser Theorie auch keine Größe angeben, welche dem mechanischen Impuls der Ladungsverteilung entspricht. Verfasser hat gezeigt[1]), daß eine neue Deutung des Viererstroms und der Vierergeschwindigkeit die Möglichkeit gibt, eine Ruhmassendichte für die Materie zu definieren und einen Impuls-Energie-Vierervektor.

Entscheidend für diese Arbeit war der Gedanke — den ich für grundlegend wichtig halte —, daß die Vierergeschwindigkeit $V_n$ kontinuierlich verteilt sei (I, S. 378, 383), so daß jedem Raumpunkt in jedem Augenblick ein bestimmter Wert der Vierergeschwindigkeit zugeordnet werden kann. Für den Impuls-Energie-Vierervektor ergibt sich ein Ausdruck der Form:

$$\frac{1}{ic} U V_4 V_k \, d\tau_3; \qquad V_k = \frac{1}{ic}\frac{dx_k}{d\tau}; \tag{2}$$

$d\tau$ = Differential der Eigenzeit, $d\tau_3$ = Volumelement im $R_3$, $U$ eine Invariante.

Der Erhaltungsatz für den Spannungstensor $T_{kn}$ lautet:

$$-T_{kn,n} = F_{kn} S_n, \tag{3}$$

$F$ = Feldtensor. Die Deutung von $V$ führt wegen (1), (2) auf:

$$U^2 = -a^2 C^2; \qquad U = iaC, \tag{4}$$

$a$ eine reelle Konstante, $C^2 = S_n S_n$; $C$ rein imaginär, $U$ reell. Für $V$ gilt die Identität:

$$V_n V_n = 1; \tag{5}$$

so wird man aus (3) geführt auf:

$$F_{kn} = ia(V_{k,n} - V_{n,k}); \tag{6}$$

die Vierergeschwindigkeit spielt die Rolle des Viererpotentials. Außerdem bestehen die MAXWELLschen Gleichungen, welche den Viererstrom mit den Feldstärken verknüpfen, und die wegen $S_n = C V_n$ lauten:

$$(V_{k,n} - V_{n,k})_{,n} = -\frac{U}{a^2} V_k. \tag{7}$$

Die Gln. (5) bis (7) ergeben sich also aus meinen Ansätzen zu einer nicht-linearen Elektrodynamik, wenn man im Sinn der Definition (2) verlangt, daß ein Erhaltungssatz (1) für Feld- und Materieimpuls und -energie gilt. Wie ich aus einem Zitat in der Arbeit von G. HÖHLER[2]) sehe, legt DIRAC[3]) Gleichungen der Form (5) bis (7) einer neuen Arbeit zugrunde. In DIRACs Gleichungen steht aber das Viererpotential an Stelle der Vierergeschwindigkeit, so daß die physikalische Bedeutung, insbesondere speziell von (5), nicht herauskommt, die bei DIRAC als Zusatzpostulat für das Viererpotential erscheint. (5) ist notwendige Folge davon, daß $V$ die Vierergeschwindigkeit bedeutet. $V$ hat keine Invarianzeigenschaften. Dagegen läßt (6) für das Viererpotential $\Phi_n$ die Eichinvarianz bestehen. Es ist $\Phi_n = -iaV_n + G_{,n}$; $G$ eine beliebige skalare Funktion. Schreibt man: $G_{,n} - \Phi_n \equiv A_n$, so kommt:

$$A_n A_n = -a^2. \tag{8}$$

Normierung des Viererpotentials ist nicht nötig; normiert ist $A_n$, weil es bis auf den konstanten Faktor $ia$ die Vierergeschwindigkeit ist. Aus (5) folgt:

$$(G_{,n} - \Phi_n)(G_{,n} - \Phi_n) = -a^2. \tag{9}$$

Der Energie-Impuls-Erhaltungssatz für ein abgeschlossenes Gebiet lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\int \mathfrak{S}\, d\tau_3 + a\int \frac{\varrho\,\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\, d\tau_3 = \text{const};\\ &\int W d\tau_3 + a\int \frac{\varrho}{\sqrt{1-\beta^2}}\, d\tau_3 = \text{const}; \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

$\mathfrak{S}$ POYNTINGscher Vektor, $W$ Energiedichte, $\varrho$ Ladungsdichte, $\mathfrak{v}$ Strömungsgeschwindigkeit, $\beta = |\mathfrak{v}|/c$. Wegen (10) gilt: $a = \frac{m_0 c^2}{e}$, es entspricht der Konstanten $\gamma$ von I. Die Ruhenergiedichte ist $-UV_4 = -ia\,CV_4 = -ia\,S_4 = a\varrho$.

In der Tat war der Zusammenhang (4) im Rahmen anderer Betrachtungen schon in I angenommen. Die Erhaltung der Ruhmasse eines Raumgebiets, dessen Grenze mit der Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ wandert, wird identisch mit der Erhaltung der Ladung in diesem Gebiet (I, S. 404). Für ein nicht abgeschlossenes Gebiet ist:

$$\left.\begin{aligned} -T_{kn,n}\, d\tau_3 &= F_{kn} S_n\, d\tau_3 = ia(S_k V_n)_{,n}\, d\tau_3\\ &= \frac{a}{c}\frac{d}{dt}(S_4 V_k\, d\tau_3); \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

LORENTZ-Kraft = zeitliche Änderung des Impulses. Die LORENTZschen Bewegungsgleichungen sind darin enthalten: Bei hinreichend kleinem $S_n$ kann in der LORENTZ-Kraft das ungestörte Feld $F_{kn}^{(0)}$ eingesetzt werden, während rechts $\frac{a}{c} S_4^{(0)} d\tau_3 \cdot \frac{dV_k}{dt} = \frac{dm\,\mathfrak{v}}{dt}$ zustande kommt.

Aus (5), (7) sind $V_n$, $U$ bestimmt, wenn die räumlichen Komponenten von $V_n$, $V_{n,4}$ zu einer Zeit im Gebiet gegeben sind. Diese räumlichen Komponenten spielen die Rolle der Koordinaten und Geschwindigkeiten im HAMILTONschen Prinzip der zugehörigen Feldtheorie. Es lassen sich LAGRANGE- und HAMILTON-Funktion aufstellen, wobei man zweckmäßig $V_4$ mit Hilfe von (5) eliminiert. So vermeidet man die Schwierigkeiten, die in der üblichen Quantenelektrodynamik mit dem Verschwinden der vierten Komponente des kanonischen Impulses zusammenhängen. Mit dem Formalismus der Quantentheorie der Wellenfelder kann die Theorie dann ins Quantentheoretische umgeschrieben werden. Eine ausführlichere Veröffentlichung erscheint in den Annalen der Physik.

*Institut für Theoretische Physik, Universität Mainz.*
KARL BECHERT.

Eingegangen am 27. März 1952.

[1]) BECHERT, KARL: Ann. Physik (6) **7**, 369 (1950), im Text mit I zitiert, 1947 entstanden, auszugsweise am 14. Mai 1949 in Mainz vorgetragen [Physikalische Bl. **5**, 380 (1949)].
[2]) HÖHLER, G.: Ann. Physik (6) **10**, 196 (1952).
[3]) DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **209**, 291 (1951). — Nature [London] **168**, 906 (1951). Die Veröffentlichung von DIRAC veranlaßt mich, meine die Arbeit I weiterführenden Überlegungen vor dem Abschluß zu veröffentlichen, der mir erwünscht schien.

### Über die gegenseitige Abgrenzung der unselbständigen und der selbständigen Stromleitung in Gasen.

Es ist üblich, die an einer Entladungsstrecke mit anfänglich kalter Kathode möglichen Entladungsformen in einer Genetik[1]) darzustellen. Dabei trennt der Zündpunkt in eindeutiger Weise den Bereich der unselbständigen Entladung („dunkler" Vorstrom) vom Bereich aller möglichen selbständigen Entladungsformen (Glimmentladung, Bogenentladung). Der Leser verbindet damit die Vorstellung, daß mit dem Einsetzen der selbständigen Entladung die unselbständige Entladung nicht mehr existenzfähig ist. Diese Darstellungsweise, die überall in das Schrifttum eingegangen ist, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Bereits die Untersuchungen an Entladungsstrecken von ROGOWSKI[2]), FUCKS[3]) und WALLRAFF[4]) sowie von SCHADE[5]), welche den Einfluß der Kathodenbestrahlung

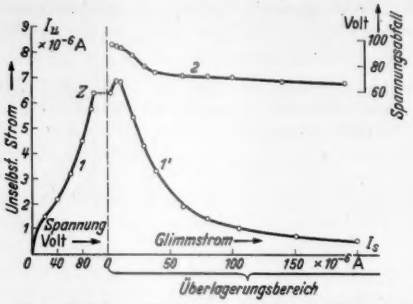



Fig. 1. Verlauf des unselbständigen Stromes. Kurve *1* vor der Zündung, Kurve *1'* nach der Zündung. (Ni-Cs-Kathode, 1 Torr Neon, Elektrodenabstand 12 mm, Bestrahlung mit Hg-Lampe.) Kurve 2: Charakteristik des selbständigen Stromes, ohne Bestrahlung.

auf die Zündspannungserniedrigung zum Gegenstand hatten, lassen erkennen, daß der Vorstrom als unselbständiger Strom für die Größe des nach der Zündung fließenden Stromes mitbestimmend ist.

In einer früheren orientierenden Untersuchung[6]) habe ich mitgeteilt, daß nach erfolgter Zündung der Vorstrom weiter gemessen werden kann. Der Nachweis dieses Befundes wird erleichtert, wenn die Bestrahlung der Kathode nicht mit Gleichlicht, sondern mit Wechsellicht konstanter Frequenz erfolgt. Auf diese Weise kann nach erfolgter Zündung der unselbständige Wechselstrom vom selbständigen Gleichstrom mit Hilfe einer geeigneten Siebschaltung getrennt werden.

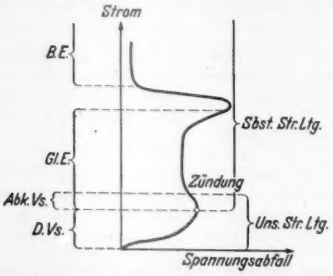



Fig. 2. Vervollkommnete Darstellung der Gasentladungsgenetik einer Entladungsstrecke mit anfänglich kalter Kathode. (Grundsätzlicher qualitativer Verlauf.) *B.E.* Bogenentladung; *Gl.E.* Glimmentladung; *Abk. Vs.* Abklingender Vorstrom; *D. Vs.* Dunkler Vorstrom; *Sbst. Str. Ltg.* Selbständige Stromleitung; *Uns. Str. Ltg.* Unselbständige Stromleitung.

Das prinzipielle Meßergebnis, welches man so erhält, ist in Fig. 1 dargestellt. Zunächst wird der Vorstrom (unselbständiger Strom $I_u$, Kurve 1) gemessen, wobei ein in der Intensität konstantes Wechsellicht eingestrahlt wird. Dieser Einstrahlung ist eine eindeutige Zündspannung $Z$ zugeordnet. Läßt man nun nach erfolgter Zündung die gleiche konstante Einstrahlung wie vor der Zündung weiter wirken, dann kann man nachweisen, daß der unselbständige Strom $I_u$, der vor der Zündung gemessen wurde, auch nach der Zündung noch vorhanden ist. Es ergibt sich, daß der unselbständige Strom $I_u$ dem selbständigen Strom $I_s$ überlagert werden kann. Mit dem Anwachsen des selbständigen Stromes nimmt der unselbständige Strom stetig ab und wird schließlich unmeßbar klein. Die Kurven 1 und 1' sind die „vollständige" Charakteristik des unselbständigen Stromes. Die verwendeten Kathoden (Oberflächen-Strukturschema: Ni—Cs, W—Cs, W—K, wobei die alkalische Komponente unsichtbar dünn ist) erwiesen sich gegenüber dem Aufprall positiver Ionen im TOWNSEND-Glimmgebiet als genügend stabil. Damit ist gezeigt, daß die bisherige Darstellungsweise für eine Entladungsgenetik[1]) nicht mehr aufrecht erhalten werden kann, sondern einer Vervollkommnung im Sinne der Fig. 2 bedarf.

Das geschilderte Meßverfahren läßt sich im Prinzip auf alle Entladungsstrecken mit anfänglich kalter Kathode anwenden, beispielsweise auch auf die gasgefüllte Photozelle. An dieser läßt sich ebenfalls ein Kurvenzug 1 und 1', entsprechend Fig. 1 messen, den man künftig die „vollständige" Charakteristik der gasgefüllten Photozelle nennen sollte. Die in der Fachliteratur[7]) verbreitete und bis heutigentags weitergegebene Lehre, daß an gasgefüllten Photozellen „nach dem Einsetzen der Glimmentladung der Strom durch Licht nicht mehr steuerbar" ist, muß als irrig bezeichnet werden. An jeder gasgefüllten Photozelle mit genügend stabiler Oberflächenstruktur der Photokathode läßt sich zeigen, daß nach erfolgter Zündung im TOWNSEND-Glimmgebiet ein unselbständiger Strom, d.h. ein durch Licht steuerbarer gasverstärkter Photostrom, gemessen werden kann.

Für das Eintreten der Zündung an Entladungsstrecken mit ebenen parallelen Elektroden in verdünnten Gasen hat TOWNSEND[8]) die Bedingung aufgestellt:

$$\gamma\,(e^{\alpha d} - 1) = 1\,.$$

Hierin bedeuten $\gamma$ die Oberflächenionisierung, $\alpha$ die Stoßfunktion für Elektronen, $d$ den Elektrodenabstand. Wenn man diese Gleichung auf beiden Seiten mit $n_0$ multipliziert, wobei $n_0$ die Zahl der Photoelektronen bedeutet, die im Vorstromgebiet an der Kathode starten,

$$\gamma n_0\,(e^{\alpha d} - 1) = n_0\,,$$

so bringt diese zweite Gleichung zum Ausdruck, daß vom Augenblick der Zündung ab die für die Stromleitung angeforderte Elektronenmenge durch die Sekundärelektronenemission an der Kathode $\gamma n_0\,(e^{\alpha d} - 1)$ gedeckt wird und daß auf die Photoelektronenemission $n_0$ verzichtet werden kann. Das steht im vollen Einklang mit der Erfahrung. Andererseits lehrt die Erfahrung gemäß Fig. 1 — über die TOWNSENDsche Theorie hinaus —, daß dieselbe Photoelektronenemission $n_0$ auch nach erfolgter Zündung weiter bestehen kann, wenn man die Bestrahlung der Kathode aufrecht erhält. Das Abklingen der Kurve 1' ist offenbar ein Ausdruck dafür, daß die photoelektrische Elektronenemission trotz konstanter Lichteinstrahlung durch die zunehmende Dichte des positiven Ionenstromes und des Sekundärelektronenstromes nach und nach unterbunden wird. Dabei bleibt offen, ob die photoelektrischen Elementarprozesse an der Kathodenoberfläche direkt behindert werden oder lediglich das Austreten der Photoelektronen in den Entladungsraum. Hier wäre eine genauere Kenntnis über den Elementarprozeß der Sekundärelektronenemission recht nützlich. Es ist uns bekannt, in welcher Weise die Energie der stoßenden Ionen zur Elektronenauslösung verwendet wird[9]). Für eine Aufklärung ist vielleicht nunmehr durch die meßbaren Abklingkurven ein Fingerzeig gegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

*Stuttgart, Laboratorium für Elektronik und Gasentladungstechnik am Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule.*

WERNER KLUGE.

Eingegangen am 11. Februar 1952.

[1]) Vgl. z.B. OBERDORFER, G.: Lehrbuch der Elektrotechnik, Bd. 1, S. 229. München 1948.
[2]) ROGOWSKI, W.: Z. Physik **117**, 265 (1941).
[3]) ROGOWSKI, W., u. W. FUCKS: Arch. f. Elektrotechn. **29**, 362 (1935).
[4]) ROGOWSKI, W., u. A. WALLRAFF: Z. Physik **102**, 183 (1936).
[5]) SCHADE, R.: Z. Physik **105**, 595 (1937).
[6]) KLUGE, W.: Z. techn. Phys. **15**, 591 (1934).
[7]) GÖRLICH, P.: Die Photozellen, S. 189. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1951.
[8]) Vgl. SCHUMANN, W. O.: Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen, S. 101. Berlin 1923. — ENGEL-STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. 2, S. 44. Berlin 1932. — SEELIGER: Physik der Gasentladung, S. 103. Leipzig 1934. — WEIZEL: Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 2, S. 1313. Berlin 1950.
[9]) ENGEL-STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. 1, S. 112. Berlin 1932.

### Voltaspannungen von Zinkoxyd-Anlaufschichten verschiedener Herstellungstemperaturen.

In Fig. 1 ist unter Ausnutzung der in vielfacher Hinsicht bewährten[1]) Vorstellungen über die inneren elektrischen Potentiale, die chemischen und die elektrochemischen Potentiale der wahrscheinliche Verlauf dieser Größen innerhalb einer *ausgebildeten* Zinkoxyd-Anlaufschicht schematisch dargestellt,

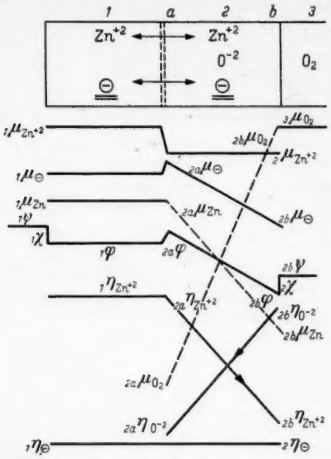



Fig. 1. Schematischer Verlauf der chemischen und elektrochemischen Potentiale und der elektrischen Potentiale in einer voll ausgebildeten Zinkoxyd-Anlaufschicht. Die Absolutwerte der einzelnen Größen sind willkürlich gewählt worden, dsgl. $\Delta\mu_{Zn^{+2}}$, ${}_1\chi$, ${}_2\chi$.

${}_1\mu_{Zn^{+2}}$: Chemisches Potential des $Zn^{+2}$-Ions in der Phase 1.
${}_1\varphi$ : Inneres elektrisches Potential in der Phase 1.
${}_1\psi$ : Äußeres elektrisches Potential der Phase 1.
${}_1\chi$ : Oberflächenpotential der Phase 1.
${}_1\eta_{Zn^{+2}}$: Elektrochemisches Potential des Ions $Zn^{+2}$ in der Phase 1 (${}_1\eta_i = {}_1\mu_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot {}_1\varphi$, $z_i$: Wertigkeit des Ions $i$, $\mathfrak{F} = 1$ Faraday).

wobei angenommen wurde, daß in der an das Zink grenzenden Schicht von Zinkoxyd elektrochemisches Gleichgewicht für die Elektronen und Zinkionen, d.h. also auch für etwa vorhandene Zinkatome, besteht. Entsprechend wird für die Phasengrenze $ZnO/O_2$ chemisches Gleichgewicht für den Sauerstoff vorausgesetzt. Der Anschaulichkeit halber sind für die

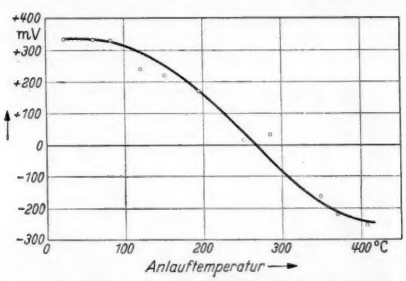



Fig. 2. Voltaspannung $v = {}_{ZnO}\psi - {}_{Zn}\psi$ des Systems ZnO/Zn als Funktion der Anlauftemperatur bei konstanter Anlaufdauer von 20 min.

Potentialsprünge ${}_1\mu_{Zn^{+2}} - {}_2\mu_{Zn^{+2}}$, ${}_1\chi$ und ${}_2\chi$ willkürliche Werte angenommen und graphisch dargestellt. Auf die Potentiale der üblicherweise zur Erklärung der Leitfähigkeit angenommenen Störstellenteilchen möge hier nicht eingegangen werden. Aus thermodynamischen Gründen stellt der $\varphi$-Abfall innerhalb des Zinkoxydes unter günstigen Bedingungen ein Maß für die Affinität der Reaktion $\frac{1}{2}\,Zn + \frac{1}{4}\,O_2 \rightarrow \frac{1}{2}\,ZnO$ dar.

Ohne es hier im einzelnen zu begründen, kann man erwarten, daß bei *unvollständiger* Ausbildung dieser ZnO-Anlaufschicht, z.B. auf Grund kürzerer Anlaufdauer oder niedrigerer Anlauftemperatur, der wirkliche $\varphi$-Abfall innerhalb der Zinkoxydschicht auch nicht voll ausgebildet ist. Experimentell müßte sich dies unter der Voraussetzung eines konstanten Oberflächenpotentials ${}_2\chi$ der freien Zinkoxydoberfläche, in einer positiven Verschiebung der z.B. auf Zn bezogenen Voltaspannung der Anlaufschicht bemerkbar machen.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurden verschiedene Zinkoxyd-Anlaufschichten in Sauerstoff bei den Temperaturen 20, 60, 82, 120, 150, 194, 250, 285, 350, 370, 407° C während einer Anlaufdauer von 20 min hergestellt. Wie in der Fig. 2 dargestellt, ist die beobachtete Voltaspannung dieser Zinkoxydschichten, qualitativ in Einklang mit den Erwartungen, um so positiver, je weniger vollständig die Schicht ausgebildet worden ist. Die Resultate haben Bedeutung für eine Reihe elektrischer und elektrochemischer Befunde (Korrosion) auch an komplizierteren Systemen, in denen das System Zn/ZnO als Teilsystem enthalten ist. Analoge Resultate wurden auch bei den Anlaufsystemen $Sn/SnO_2$, $Ag/Ag_2O$ und Cd/CdO erzielt.

*Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.* R. Hirschberg und E. Lange.

Eingegangen am 13. Februar 1952.

[1]) Lange, E.: Z. Elektrochem. **55**, 76 (1951).

### Zur Theorie des Kriechens von Einkristallen.

Die wenigen bisher durchgeführten Versuche über das plastische Gleiten von Einkristallen bei sehr kleinen Geschwindigkeiten (Kriechen) unter konstanter Spannung haben qualitativ dieselben Gesetzmäßigkeiten ergeben wie bei den vielkristallinen technischen Werkstoffen[1]). Das Fließen durchläuft zunächst einen Bereich mit abnehmender Geschwindigkeit (Übergangskriechen, transient creep), an den sich ein Bereich mit konstanter Geschwindigkeit (stationäres Kriechen, steady-state creep) anschließt. Empirisch wurde folgende Gesetzmäßigkeit für den Gleitbetrag (Abgleitung) $a$ als Funktion der Zeit $t$ aufgestellt[2]):

$$a = a_0 + \beta t^{1/n} + \varkappa t \quad \text{bzw.} \quad a = a_0 + \beta \cdot \log t + \varkappa t \qquad (1)$$

$a_0$, $\beta$, $\varkappa$ und $n$ sind Parameter, die von der absoluten Temperatur $T$, der Gleitschubspannung $\tau$ und von der Vorgeschichte des Materials abhängen. Für $n$ hat sich durchschnittlich der Wert 3 ergeben. $\beta$ und $n$ bestimmen offenbar den Verlauf des Übergangsfließens (Geschwindigkeit $v_{tr}$), $\varkappa$ gibt die stationäre Kriechgeschwindigkeit $v_{st}$ an. Für die $\tau$- und $T$-Abhängigkeit von $v_{st}$ hat sich empirisch ergeben:

$$v_{st} = c_1 \exp(-b_1/T) \quad \text{für} \quad \tau = \text{const}, \qquad (2a)$$

$$v_{st} = c_2 \exp(b_2 \cdot \tau) \quad \text{für} \quad T = \text{const}. \qquad (2b)$$

Diese Meßergebnisse konnten bisher noch nicht theoretisch befriedigend gedeutet werden[1]). Im folgenden wird gezeigt, daß sie sich mit den Ansätzen von A. Kochendörfer[3]) zwanglos deuten lassen.

Kochendörfer ist zunächst von der Annahme ausgegangen, daß die Zahl der gebundenen Versetzungen groß ist gegenüber der Zahl der möglichen Auflösungsstellen und dementsprechend die Auflösungsgeschwindigkeit der Versetzungen nur durch die (konstante) zweite Größe, nicht aber durch die erste Größe bestimmt ist. Die so erhaltenen Beziehungen gelten für mittlere und große Gleitgeschwindigkeiten. Bei den kleinen Geschwindigkeiten des Kriechens sind gerade die umgekehrten Verhältnisse anzunehmen. Es wird daher die Auflösungsgeschwindigkeit der Versetzungen proportional zu der Zahl der gebundenen gesetzt. Für die zeitliche Änderung derselben ergibt sich dann nach[3]) der Ansatz ($L$, $A_1$, usw. sind Materialkonstanten):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{L} \cdot \Bigg\{ & \alpha_1 \exp\left[-\frac{A_1}{KT}\left(1 - \frac{\tau - cN}{\tau_{01}}\right)^2\right] \\ & - \alpha_2 N \exp\left[-\frac{A_2}{KT}\left(1 - \frac{\tau - cN}{\tau_{02}}\right)^2\right]\Bigg\}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Diese Gleichung ist nach $t$ zu integrieren. Das Ergebnis laute $N = N(t; T, \tau)$. Dann gilt nach[3]) für die Kriechgeschwindigkeit:

$$v = \frac{da}{dt} = \alpha_1 \lambda \exp\left\{-\frac{A_1}{KT}\left[1 - \frac{\tau - cN(t; T, \tau)}{\tau_{01}}\right]^2\right\}. \qquad (4)$$

Die Integration von (3) stößt auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten. In guter Näherung darf man sich jedoch in der Entwicklung der $e$-Funktionen auf die linearen Glieder beschränken und erhält dann

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2 N}{L} \exp\left[-\frac{A_1}{KT}\left(1 - 2\,\frac{\tau - cN}{\tau_{01}}\right)\right] \qquad (5)$$

und

$$v = \alpha_1 \lambda \exp\left\{-\frac{A_1}{KT}\left[1 - 2\frac{\tau - cN(t;T,\tau)}{\tau_{01}}\right]\right\}. \quad (6)$$

Daraus ergibt sich:

$$\mathfrak{t} = li(p) - li(p/\mathfrak{v}). \quad (7)$$

Dabei bezeichnen: $li$ den Integrallogarithmus, $p = p(T)$ einen Parameter, $\mathfrak{t} = f(T,\tau)\cdot t$ eine normierte Zeit, $\mathfrak{v} = g(T,\tau)\cdot v$ eine normierte Geschwindigkeit. Der Zusammenhang zwischen $\mathfrak{v}$ sowie $\mathfrak{v}_{tr} = \mathfrak{v} - \mathfrak{v}_{st}$ und $\mathfrak{t}$ ist für verschiedene Werte

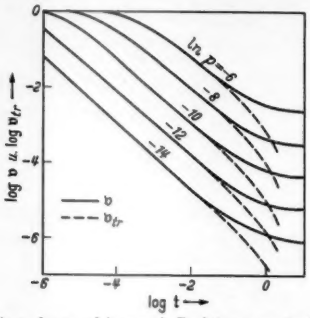



Fig. 1. $\log \mathfrak{v}$ und $\log \mathfrak{v}_{tr}$ als Funktionen von $\log \mathfrak{t}$.

von $p$ in doppelt logarithmischem Maßstab in Fig. 1 dargestellt. Aus dieser Darstellung läßt sich entnehmen:

1. Die $T$, $\tau$-Abhängigkeit von $v_{st}$ stimmt mit der experimentell gefundenen nach den Gl. (2a) und (2b) überein.

2. Die zeitliche Abhängigkeit von $v_{tr}$ wird in guter Übereinstimmung mit der empirischen Beziehung (1) im doppelt logarithmischen Koordinatensystem weitgehend durch Geraden mit der Neigung $-\frac{2}{3}$ bis $-1$ wiedergegeben. Die Abweichungen der Kurven vom geradlinigen Verlauf können gedeutet werden.

3. Die aus den gemessenen Kriechkurven sich ergebenden Werte der Konstanten stimmen mit den von KOCHENDÖRFER bei großen Gleitgeschwindigkeiten erhaltenen Werten innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen überein.

*Stuttgart, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule.*

O. G. FOLBERTH und A. KOCHENDÖRFER.

Eingegangen am 7. März 1952.

[1]) SULLY, A. H.: Metallic Creep. London: Butterworth 1949.
[2]) ANDRADE, E. N. DA C.: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **90**, 329 (1914). — SMITH, C. S.: Proc. Physic. Soc. **61**, 201 (1948). — COTTRELL, H. A., u. V. AYTEKIN: J. Inst. Metals **77**, 389 (1950). — TYNDALL, E. P. T.: Pittsburgh Symp. Plastic Deformation 1950. — NEURATH, P. W., u. J. S. KOEHLER: J. Appl. Physics **22**, 621 (1951).
[3]) KOCHENDÖRFER, A.: Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. Berlin: Springer 1941.

### Veränderungen von Chrysotilasbest im Elektronenmikroskop.

Verschiedentlich sind eigenartige Strukturen in der Fibrille des Chrysotilasbestes beobachtet worden[1]),[2]), die im wesentlichen als eine Art Querstreifung senkrecht zur Faserachse beschrieben werden können.

Wir bemerkten bereits, daß durchaus nicht immer alle Fasern im elektronenmikroskopischen Bild diese Struktur zeigen und äußerten die Vermutung, daß es sich dabei um eine Erscheinung handelt, die erst durch Bestrahlung des Objektes im Elektronenmikroskop hervorgerufen wird[1]).

Systematische Bestrahlungsversuche zeigten nun, daß in der Tat die Fibrille des Chrysotilasbestes unter dem Einfluß des Elektronenbombardements erheblich verändert werden kann (Fig. 1—2). Die ursprünglich glatte Fibrille (Fig. 1a) bläht sich zunächst an einigen Stellen auf, bis die ganze Fibrille von blasenartigen Gebilden durchsetzt und in Kammern zerlegt erscheint (Fig. 1b). Dabei können Strukturen hervorgerufen werden, die wie eine Art rhythmischer Querstreifung senkrecht zur Faserachse aussehen (Fig. 1b, Pfeil). Weitere Bestrahlung führt zu einer Verschmierung der Erscheinung (Fig. 1c); von den Kammern bleiben nur noch Reste erhalten (Fig. 1c, Pfeil), während die Masse über die ganze Faser zu verlaufen beginnt, sich über diese aber in wechselnder Schichtdicke verteilend. Als Endstadium wird eine völlige Zerstörung der ursprünglichen Faserstruktur unter Kontraktion der Fasersubstanz bis zu Tropfen erreicht (Fig. 2).

Diese Veränderungen erscheinen bei einer so stabilen Substanz wie Asbest erstaunlich und mahnen wiederum zu

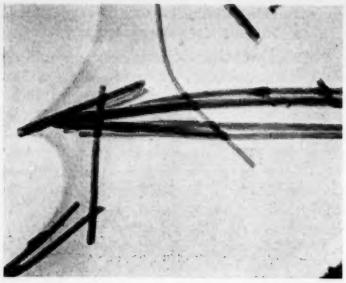


Fig. 1a. Chrysotilasbest Rhodesien. Aufnahme unmittelbar nach der Einstellung. Vergrößerung 24000fach.

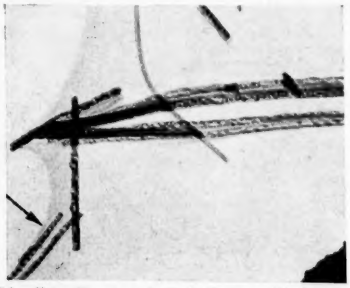


Fig. 1b. Dieselben Fasern wie bei Fig. 1a. Nach 15 min langer Bestrahlung bei 0,07 mA und 80 kV

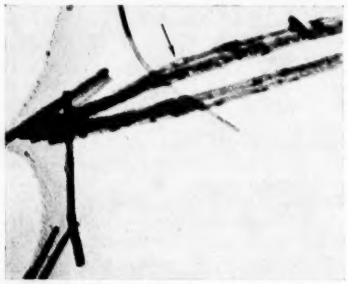


Fig. 1c. Dieselben Fasern wie bei Fig. 1a und b. Nach weiterer 20 min langer Bestrahlung mit 0,07 mA und 80 kV.

Fig. 2. Chrysotilasbest Rhodesien mit 0,08 mA und 80 kV bis zur Zerstörung der Faser bestrahlt. Vergrößerung 24000fach.

besonderer Vorsicht bei der Ausdeutung elektronenmikroskopischer Aufnahmen. Sie werden von uns weiter untersucht, insbesondere mit dem Ziel, die den morphologischen Veränderungen koordinierten strukturellen Umwandlungen zu ermitteln.

*Leverkusen, Anorganisch-Wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer.*

W. NOLL und H. KIRCHER.

Eingegangen am 8. März 1952.

[1]) NOLL, W., u. H. KIRCHER: N. Jb. Min. Mh. **1951**, 219.
[2]) O'DANIEL, H.: Naturwiss. **34**, 55 (1947).

## Die Löslichkeit homologer Reihen organischer Verbindungen.

2. Mitteilung.

### Das Löslichkeitsdekrement der Methylengruppe und die Funktionslöslichkeit in homologen Reihen.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht von Gliedern homologer Reihen und deren Löslichkeit in einem gleichbleibenden Lösungspartner — im vorliegenden Falle in Wasser — durch die Gleichung

$$\log x = c + k \cdot M \qquad (1)$$

dargestellt. Die Konstanten $k$ und insbesondere $c$ sind für jede Art von Reihen charakteristisch und in geringem Grade von der Temperatur abhängig.

Bei der weiteren Untersuchung dieser Zusammenhänge ergab sich für die Reihe der Ester der Essigsäure mit den primären normalen Alkoholen wiederum die geforderte gute

Tabelle 1. *Molare Löslichkeit der normalen Essigsäureester bei 20°.* ($x$ = Mol-% Essigsäureester in der gesättigten $H_2O$-Phase.)

| Ester der Essigsäure | Molekulargewicht | $x$ (Mol-%) | $\log x$ | $\Delta \log x$ |
|---|---|---|---|---|
| Methylester . . . | 74,08 | 7,23 | 0,85914 | 0,62361 |
| Äthylester . . . . | 88,10 | 1,72 | 0,23553 | 0,63347 |
| n-Propylester . . | 102,13 | 0,400 | —0,39749 | 0,62434 |
| n-Butylester . . . | 116,15 | 0,095 | —1,02228 | 0,63530 |
| n-Amylester . . . | 130,18 | 0,022 | —1,65758 | |

Übereinstimmung mit der Gl. (1), wie aus der Tabelle 1 und der Fig. 1 hervorgeht. Die Meßwerte beziehen sich hier durchweg auf eine Temperatur von 20°.

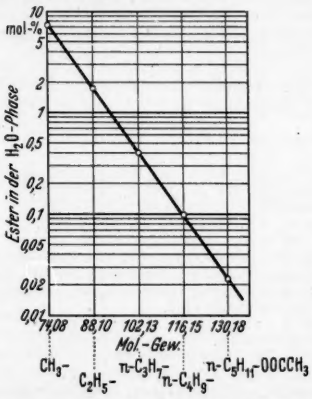



Fig. 1. Die Wasserlöslichkeit der Ester der Essigsäure in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Da die Konstante $k$ die Tangente der logarithmischen Löslichkeitsgeraden darstellt, ergibt sich der Wert dafür, beispielsweise aus den Daten für Methyl- und n-Amylester, zu

$$\frac{\Delta \log x}{\Delta M} = \frac{-1{,}65758 - 0{,}85914}{130{,}18 - 74{,}08} = -\frac{2{,}51672}{56{,}10} = 0{,}04486 \quad (20°).$$

In der Reihe der n-1-Alkohole[1]) wurde für $k$ bei 20° ein Wert von —0,04310, in der Reihe der n-2-Ketone[1]) ein solcher von —0,04537 gefunden. Aus dieser recht weitgehenden numerischen Übereinstimmung der Steigungen der Löslichkeitsgeraden lassen sich nachstehende Folgerungen ableiten. Da die Molekularänderung von Reihenglied zu Reihenglied in allen drei Reihen *eine* n-$CH_2$-Gruppe beträgt, stellt der Zahlenwert von $-0{,}044 \pm 0{,}001$ das *molare Löslichkeitsdekrement* der normalen Methylengruppe dar. Die Abweichungen vom mittleren Wert, der noch der endgültigen genauen Festlegung bedarf, erklären sich zum geringen Teil durch methodische Meßfehler, vor allem aber durch das Vorliegen einer Keto-Enol-Tautomerie (pseudobinäre Systeme) bei den Ketonen und Estern, die beide gleichsinnig einen etwas höheren Wert liefern.

Die Konstante $c$ der Löslichkeitsgleichung (1) repräsentiert dann die durch die konstante funktionelle Gruppe einer Reihe bedingte, vielleicht zweckmäßig als *Funktionslöslichkeit* zu bezeichnende Eigenschaft der betreffenden homologen Reihe gegenüber dem konstanten Lösungspartner. Sie ist in der Hauptsache durch die beiderseitigen Polaritäten, also den lipophilen bzw. hydrophilen Charakter beider Systemkomponenten bestimmt. Gedankengänge ähnlicher Richtung finden sich bei G. Berger[2]), R. E. Gibson[3]) sowie M. J. Copley und Mitarbeitern[4]).

Die Konstante $c$ hat in den einzelnen untersuchten Reihen nachstehende Zahlenwerte.

Tabelle 2. *Funktionslöslichkeit ($c$) verschiedener homologer Reihen gegenüber Wasser bei 20°.*

| Aufbau der Reihe | $c$ (20°) |
|---|---|
| $HO—H_2C—(CH_2)_n—CH_3$ . . . | 3,4991 |
| $H_3C—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—(CH_2)_n—CH_3$ . . . . | 4,0237 |
| $H_3C—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—(CH_2)_n—CH_3$ . . | 4,1824 |

Man kann $c$ als Maßzahl für die Polarität der Verbindungsart betrachten, da sie vom Molekulargewicht der Reihenglieder unabhängig ist. Aus den in der Tabelle 2 enthaltenen Werten geht hervor, daß die Lösungsaffinität zum Wasser von den primären Alkoholen über die Methylketone zu den Essigestern zunimmt, was mit der zunehmenden polaren Deformation übereinstimmt. Insbesondere die stark unsymmetrische Ketofunktion, die den Ketonen und Estern gemeinsam ist, bewirkt ein starkes Anwachsen der Wasserlöslichkeit. Bei den Estern wird ihre Wirkung durch die benachbarte gewinkelte Ätherbrücke noch verstärkt.

Die Funktionslöslichkeiten wichtigerer weiterer funktioneller Gruppen sowie anderer Dekremente (Verzweigungen, Ringsysteme, Halogene usw.) sollen im Hinblick auf die Langwierigkeit der Darstellung reinster Reihen zu einem späteren Zeitpunkt Gegenstand eines ausführlichen Aufsatzes sein.

*Institut für Anatomie und Physiologie der Haustiere, Universität Bonn (Direktor: Prof. Dr.* Schürmann).

L. v. Erichsen.

Eingegangen am 27. Februar 1952.

[1]) Erichsen, L. v.: Naturwiss. **39**, 41 (1952).
[2]) Berger, G.: Z. phys. Chem. Abt. B, **22**, 283 (1933).
[3]) Gibson, R. E.: Sci. Monthly **46**, 103 (1938).
[4]) Copley, M. J., E. Ginsberg, G. F. Zellhoefer u. C. S. Marvel: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 254 (1941).

## Über im Pile bestrahltes Cystin.

Durch die Beobachtung, daß bei der Reaktion $^{34}S\ (n, \gamma)\ ^{35}S$ zwei $\gamma$-Quanten in entgegengesetzten Richtungen abgegeben werden können, die Rückstoßenergie des $^{35}S$-Kernes in einigen Fällen also Null sein kann, wurden Ball, Solomon und Cooper[1]) veranlaßt, die Umwandlung des im Cystinschwefel enthaltenden $^{34}S$-Isotops durch direkte Bestrahlung des Cystins mit thermischen Neutronen durchzuführen. Durch Bestrahlung von Cystin im Oak-Ridge-Pile erhielten sie ein Produkt mit einer Aktivität von 5 µC. Gegenüber der erwarteten Aktivität von 7 mC sind dies nur 0,07%. Die Autoren stellten von diesem Cystin verschiedene Derivate her, die alle die gleiche molekulare Aktivität zeigten, und folgerten hieraus, daß der radioaktive Schwefel des bestrahlten Präparates Cystinschwefel sein müsse.

Wir haben Cystin untersucht, das im Pile von Harwell in England mit gebremsten Neutronen bestrahlt worden war, und konnten die Befunde von Ball, Solomon und Cooper nicht reproduzieren.

Die Aktivierung des Cystinschwefels erfolgte ohne Rücksicht auf seine chemische Bindung und in gleicher Weise wie die des elementaren Schwefels. Daß die radioaktive Substanz in dem bestrahlten Präparat das $^{35}S$-Isotop ist, ließ sich sicherstellen, indem der Schwefel quantitativ in $BaSO_4$ überführt und dessen Aktivität mit der des eingesetzten Cystins verglichen wurde. Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wurden hierbei nicht radioaktiv.

Das mehrmals umgefällte Präparat wurde in Benzylcystein übergeführt, dieses in Cystein gespalten und letzteres

zum Cystin oxydiert[2]). Dadurch sollte das bestrahlte Präparat von radioaktiven Verunreinigungen befreit werden. Die Aktivitätsmessungen zeigten, daß hierbei die radioaktive Substanz vom Cystin vollständig abgetrennt wird. Mehr als 55% des radioaktiven Schwefels konnten aus der Mutterlauge als Sulfat ausgefällt werden.

Die Umwandlung des stabilen Schwefelisotops $^{34}S$, das im natürlichen Schwefel des Cystins mit 4,18% enthalten ist, in das radioaktive Schwefelisotop $^{35}S$ nach einem $(n, \gamma)$-Prozeß durch direkte Bestrahlung des Cystins mit gebremsten Neutronen im Pile gelingt also nicht, ohne daß der gesamte an der Kernreaktion beteiligte Schwefel infolge seiner großen Rückstoßenergie aus der Cystinmolekel herausgeschleudert wird. Inwiefern dabei die Molekel in anderer Weise umgewandelt wird, ist noch ungeklärt.

Dem Atomic Energy Research Establishment in Harwell (England) und der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft in Göttingen danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

*Aachen, Organisch-Chemisches Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule.*

Maria Lipp und Helmut Weigel.

Eingegangen am 26. März 1952.

[1]) Ball, G. E., A. K. Solomon u. O. Cooper: J. Biol. Chem. **177**, 81 (1949).
[2]) Wood, J. L., u. V. du Vigneaud: J. Biol. Chem. **130**, 109 (1939).

### Abhängigkeit des Kressewurzelwachstums von meteorologischen Faktoren.

Über Beziehungen biologischer Vorgänge zu meteorologischen Faktoren — wie Luftdruckcharakter und Sonnenaktivität — liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor, von denen hier nur die von Düll[5]) (Reaktionszeit des Menschen), Takata und Murasugi[11]) (Flockung des menschlichen Blutes), Bach und Schluck[1]) (Schwangerschaftseklampsie

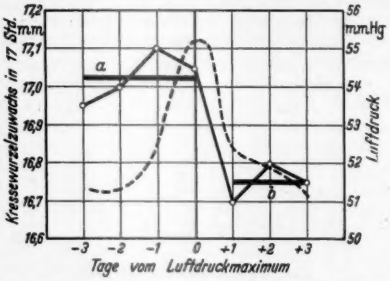



Fig. 1. Mittlere Korrelation zwischen Luftdruck und Kressewurzelzuwachs für den Zeitraum vom 1. 7. bis 17. 11. 1950. Dargestellt nach der *n*-Methode [vgl. auch Düll[5])]: Jeder Tag mit einem Luftdruckmaximum (verglichen mit den benachbarten Tagen) wurde mit 0, die Tage vor dem Maximum als −1, −2, −3, die Tage nachher +1, +2, +3 bezeichnet. Mittelbildung aus allen Tagen mit gleicher Bezeichnung.

——— Kressewurzelzuwachs in 17 Std. an den Tagen vor und nach einem Luftdruckmaximum. (Jeder Meßpunkt Mittel aus 31 Tagesmittelwerten zu je 90 Wurzelmessungen.) ——— Durchschnittlicher Kressewurzelzuwachs: a) an den 3 Tagen vor bzw. bei einem Luftdruckmaximum (Mittel aus 124 Tagesmittelwerten); b) an den 3 Tagen nach einem Luftdruckmaximum (Mittel aus 93 Tagesmittelwerten). - - - - Mittlerer Luftdruckgang von Braunschweig an den Tagen vor und nach einem Luftdruckmaximum (Mittel aus 31 Luftdruckperioden).

des Menschen) und Bortels[3]) (Bakterienentwicklung) erwähnt seien. In eigenen, mit dem Kressewurzeltest [Moewus[8])] täglich zwischen 1. 7. und 17. 11. 1950 zu anderm Zweck durchgeführten Untersuchungen [Niemann[9])] zeigte der 17stündige Zuwachs der Kressewurzeln in den Wasserkontrollen starke Unterschiede von Tag zu Tag, welche die Verwendbarkeit des Testes wesentlich beschränken. Es konnte sich dabei kaum um zufällige Streuungen handeln, und auch die Annahme einer endogenen Rhythmik war unwahrscheinlich. Bünning[4]) weist bereits darauf hin, daß vielleicht manche endogenen Rhythmen der Pflanze noch auf unbekannte äußere Faktoren zurückzuführen seien. Die Schwankungen des Kressewurzelwachstums standen in deutlicher Beziehung zum Luftdruckgang von Braunschweig, wobei, wie die beigefügte Fig 1 zeigt, der Wurzelzuwachs bei *steigendem* oder *hohem Luftdruck* (a) wesentlich *größer* war als an Tagen mit fallendem oder tiefem Luftdruck (b). Dieser Unterschied ist statistisch als überzufällig gesichert, da die Differenz zwischen a und b größer ist als ihr dreifacher, sich aus den beiden Mittelwerten errechnender Fehler. Aus der Figur geht hervor, daß der Wurzelzuwachs vorwiegend zur *Änderung* des Luftdrucks in Beziehung steht, worauf auch Bortels[3]) in seinen Arbeiten immer wieder hinweist. Eine experimentelle Änderung des Luftdrucks in den Versuchsgefäßen ergab jedoch keine Beeinflussung des Wurzelwachstums. Es muß daher angenommen werden, daß sowohl Luftdruck wie Wurzelwachstum in Beziehung zu einem dritten Faktor stehen. Es wäre hierbei an den luftelektrischen Zustand zu denken, da Stoppel[10]) bei *Phaseolus* (Bohne) eine Abhängigkeit der Schlafbewegungen von der elektrischen Leitfähigkeit der Luft fand, oder an gasförmige, aus dem Erdboden oder der Ionosphäre stammende Stoffe. Da auch eine gewisse, wenn auch nicht zu sichernde Beziehung zwischen erdmagnetischen Störungen und Wurzelzuwachs bestand (das Wachstum war an gestörten Tagen meist stärker) und andrerseits Koppe[7]) Beziehungen zwischen Luftdruck und erdmagnetischen Störungen fand, so wäre aber vor allem der Abhängigkeit des Wurzelwachstums von der Sonnenaktivität besondere Beachtung zu schenken. Nach der Übereinstimmung der eignen Untersuchungen mit denen von Bortels[3]) ist es nicht ausgeschlossen, daß die Beeinflussung der Wurzeln auf dem Umweg über die Mikroorganismen des Keimbetts erfolgt, nachdem von Grimm[6]) ein starker Einfluß bakterieller Tätigkeit auf das Kressewurzelwachstum nachgewiesen werden konnte.

Die während des Sommers und des Herbstes 1950 sehr klaren Beziehungen zwischen Luftdruckcharakter und Wurzelwachstum traten bei weiteren zwischen 18. 11. 1950 und 28. 2. 1951 durchgeführten Versuchen nicht oder nur noch undeutlich auf. Auch Bortels[2]) führt jedoch solche Zeiten mit gestörten biometeorologischen Reaktionen an, die bei seinen Versuchen gleichfalls besonders im Spätherbst und Winter auftraten.

*Botanisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.*

E. Niemann.

Eingegangen am 13. Februar 1952.

[1]) Bach, E., u. L. Schluck: Zbl. Gynäk. **66**, 196 (1942).
[2]) Bortels, H.: Zbl. Bakter. II **102** (1940).
[3]) Bortels, H.: Naturwiss. **38**, 165 (1951).
[4]) Bünning, E.: Naturwiss. **31**, 493 (1943).
[5]) Düll, B. u. T.: Wiss. Forsch.-Ber. **54** (1941).
[6]) Grimm, H.: Untersuchungen über die Ausscheidung keimungshemmender Stoffe aus Samen von *Digitalis purpurea* unter besonderer Berücksichtigung mikrobiologischer Vorgänge im Keimbett. Diss. Braunschweig 1952.
[7]) Koppe, H.: Ann. Meteor. **4**, 87 (1951).
[8]) Moewus, F.: Biol. Zbl. **68**, 118 (1949).
[9]) Niemann, E.: Flora (Jena) **1952**.
[10]) Stoppel, R.: Z. Bot. **12**, 529 (1920).
[11]) Takata, M., u. T. Murasugi: Bioklim. Beibl. **8**, 17 (1941).

### Untersuchungen über Antibiotica aus höheren Pflanzen.

V. Mitteilung.

#### Hemmstoffe in Blättern und Blattstreu der *Gramineen*.

Die Untersuchung von Blättern und Blattstreu der *Gramineen* bezüglich ihres Gehaltes an bakteriostatischen bzw. bakteriziden Stoffen erschien uns mit Rücksicht auf ihre Bedeutung als integrierender Bestandteil zahlreicher Pflanzengesellschaften und als Futterpflanzen aus pflanzensoziologischen und tierhygienischen Gesichtspunkten besonders interessant. Anhaltspunkte in der Literatur fehlten bisher wohl vor allem auch, weil die *Gramineen* an spezifischen Inhaltsstoffen ausgeprägten Charakters offensichtlich recht arm sind.

Die Testung der Mazerate gegen *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* und *Bacillus subtilis* wurde, wie in früheren Veröffentlichungen beschrieben [Winter und Willeke[1])], vorgenommen. Die — gut reproduzierbaren — Ergebnisse sind auszugsweise in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Erfaßt wurden die Radien und die Intensität der Hemmungshöfe, die eventuell an die Hemmungshöfe nach außen anschließenden Förderungszonen und schließlich die Radien der vom Lochrand ab geförderten Bereiche mit Intensitätsangabe. Die Versuche wurden während der Wintermonate durchgeführt.

*Tabelle 1.*

| Pflanzenart | Blatt-zustand | Hemmung bzw. Förderung bei | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *Bacillus subtilis* | *Escherichia coli* | *Staphylococcus aureus* |
| *Koeleria alpicola* . . . | grün | 5 . | 6 + + + | 9 + + + |
| Alpenschillergras . . | braun | 4 . . . | 5 . . . . | 5 . . . |
| *Koeleria pyramidata* . | grün | 4 . | 5 + + + | + + + |
| Pyramidenschillergras | braun | 4 . . . | 2 . . | 4 . . . |
| *Hordeum murinum* . . | grün | 4 . | 6 + + + + | 2 . . |
| Mäusegerste . . . . | braun | 6 . . | 4 . . . . | 4 . . . |
| *Lolium perenne* . . . | grün | 7 . . . | 4 . . . | — |
| Englisches Raygras . | braun | 6 . . . . | 5 . . . . | 4 . . . . |
| *Agropyrum caninum* . | grün | 3 . | 6 + + + | 5 . . . |
| Hundsquecke . . . . | braun | 6 . . . | 3 . . . . | 4 . . . |
| *Agropyrum repens* . . | grün | 3 . | 5 + + + + | 4 . . . |
| Gemeine Quecke . . | braun | 5 . . . | 4 . . . . | 3 . . . |
| *Poa Chaixi* . . . . . | grün | 6 + + + + | 7 + + + | + + + |
| Waldrispengras . . . | braun | 5 . . | 3 . . | 3 . |
| *Poa nemoralis* . . . . | grün | 4 . | 4 + + + | + |
| Hainrispengras . . . | braun | 5 . . . | 6 . . . . | 5 . . . . |
| *Poa palustris* . . . . | grün | 4 . | 6 + + + | + |
| Sumpfrispengras . . | braun | 7 . . . | 4 . . . . | 4 . . . . |
| *Poa pratensis* . . . . | grün | 6 + + + | 4 + + + | + |
| Wiesenrispengras . . | braun | 5 . . | 4 . . . . | 4 . |
| *Festuca gigantea* . . . | grün | 5 . . | 7 + + + | 8 + + |
| Riesenschwingel . . . | braun | 4 . . . | — | + |
| *Festuca glauca* . . . . | grün | 4 . . | 4 + + | + |
| Blauschwingel . . . . | braun | 3 . . | 2 + | — |
| *Festuca ovina* . . . . | grün | 3 . . | 5 + + | + + |
| Schafschwingel . . . | braun | 3 . . | — | — |
| *Phleum nodosum* . . | grün | 3 . . . | 5 + + + | + + |
| Zwiebellieschgras . . | braun | 5 . . . | 2 . . . . | — |
| *Phleum phleoides* . . | grün | 2 . | 5 + + + | + + |
| Glanzlieschgras . . . | braun | 4 . . | 3 . . . . | — |
| *Phleum pratensis* . . | grün | 6 . . | 1 + + + | + |
| Wiesenlieschgras . . | braun | 6 . . | 5 . . . . | 3 . . . |

*Erklärung der Zeichen.* Die Zahlen geben die Radien der Hemmungs- bzw. Förderungszonen in Millimetern. . = geringe; .. = deutliche; ... = starke; .... = sehr starke Hemmung; + = geringe; + + = deutliche; + + + = starke; + + + + = sehr starke Förderung.

Auffallend ist zunächst das in großen Zügen erstaunlich gleichmäßige Wirkungsspektrum aller untersuchten 51 Gramineenarten, wie das schon in der Tabelle 1 zum Ausdruck kommt. Frische wie braune Blätter zeigen gleichermaßen häufig eine schwächende Wirkung gegenüber *Bacillus subtilis*. In 87 von insgesamt 99 Testen zeigt *Bacillus subtilis* Bakteriostase. Auch gegenüber *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* wurden noch in 48 bzw. 43 von 99 Testen Schwächungen entweder stark wechselnden, aber zumeist geringeren Grades (*Staphylococcus aureus*) oder aber starken bzw. sehr starken Grades (*Escherichia coli*) festgestellt. Ebenso auffallend ist, daß sich die Hemmungswirkung gegenüber *Escherichia coli* mit wenigen Ausnahmen (8 von insgesamt 43) nur im braunen Blatt zeigt und umgekehrt in den grünen Blättern mit frappierender Regelmäßigkeit Substanzen auftreten, die *Escherichia coli* sehr deutlich und mit erheblichem Wirkungsradius fördern. Mit gleicher Regelmäßigkeit setzt bei *Bacillus subtilis* überall dort eine kräftige Förderung ein, wo Hemmungen bzw. Schwächungen fehlen. Dagegen ist bei *Staphylococcus aureus* diese Polarität wenig ausgeprägt. Endlich schließen nur bei *Bacillus subtilis* an die Hemmungshöfe der Mazerate grüner Blätter nach außen in der Regel *Förderungszonen* an.

Bakteriostatische Wirkungen in den grünen Blättern sind besonders häufig gegenüber *Bacillus subtilis*. Sie tragen dabei einen durchaus einheitlichen Charakter: Die Entwicklung ist in den ersten Stadien sichtbarer Kolonienbildung in quantitativer Hinsicht weitgehend normal, dann aber werden die Kolonien regelmäßig glasig, es fehlt jede Sporenbildung, und nicht selten sind die Zellen aufgetrieben, eigenartig verkrümmt und färben sich kaum an. Da in der Tabelle 1 nun vor allem nur der Grad der Schwächung der Kolonienbildung erfaßt wird, so kommt diese so starke und eigenartige Beeinflussung der Entwicklung von *Bacillus subtilis* dort nicht in der gehörigen Weise zum Ausdruck. Die Bakteriostase in den Testen mit der Blattstreu läßt dagegen die normalen Bilder einer sofort einsetzenden Entwicklungshemmung erkennen, die sich in verzögerter oder fehlender Kolonienbildung manifestiert. Die stofflichen Grundlagen der Hemmung in grünen und braunen Blättern sind also schwerlich die gleichen.

Hinter diesen allen Gräsern mehr oder weniger gemeinsamen Zügen verbergen sich jedoch eine Anzahl von Varianten, die in zum Teil auffallender Weise Arten einer Gattung gemeinsam sein bzw. verschiedene Arten trennen können. So fehlt bei *Koeleria alpicola* und *Koeleria pyramidata* und ebenso bei *Poa Chaixi*, *Poa nemoralis*, *Poa palustris* und *Poa pratensis* in den grünen Blättern jede oder fast jede bakteriostatische Wirkung, — nur gegenüber *Bacillus subtilis* ist zum Teil ein sehr schwacher Effekt zu verzeichnen. Bei *Agropyrum repens* und *Agropyrum caninum* findet sich in den grünen Blättern nur ein gegen *Staphylococcus aureus* aktiver, aber gegen *Escherichia coli* nicht und *Bacillus subtilis* kaum wirksamer Hemmstoff oder Hemmstoffkomplex. Ebenso zeigen die drei *Festuca*-Arten bei deutlicher und sehr gleichmäßiger Wirkung der grünen und braunen Blätter gegenüber *Bacillus subtilis* keinerlei Bakteriostase bei *Escherichia coli* und *Staphylococcus aureus*. Ähnlich fehlt bei *Phleum nodosum*, *Phleum phleoides* und *Phleum pratensis* den grünen Blättern und der Blattstreu (mit Ausnahme von *Phleum pratensis*) jede Hemmungswirkung gegen *Staphylococcus aureus*. Andererseits sind z. B. bei den *Avena-*, *Holcus-* und *Bromus*-Arten einige eindeutige Unregelmäßigkeiten innerhalb der Gattungen zu verzeichnen.

Die Gräser unterscheiden sich von allen bisher von uns untersuchten Pflanzenfamilien durch:

1. eine allen Arten und Gattungen in erheblichem Umfang gemeinsame Wirkungsweise gegen alle drei Testorganismen, die sich

a) in der bakteriostatischen Wirkung grüner und brauner Blätter gegen *Bacillus subtilis* bei geringerer Bakteriostase gegen *Staphylococcus aureus* und

b) in dem ständigen Auftreten insbesondere gegenüber *Escherichia coli* sehr stark wirksamer Hemmungsstoffe in der Blattstreu zeigt, und

2. durch das bei einigen Gattungen bis in Einzelheiten auffallend ähnliche Wirkungsspektrum der Arten.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

*Universität Bonn, Zülpicherstraße 13.*

A. G. Winter und Lisel Willeke.

Eingegangen am 3. März 1952.

[1]) Winter, A. G., u. L. Willeke: Naturwiss. 39, 45 (1952).

## Untersuchungen über die Beeinflussung der Samenkeimung durch Kaltwasserextrakte aus der Blattstreu verschiedener Gramineen.

Evenari [1949[1])] äußert auf Grund einer eingehenden Literaturübersicht die Auffassung, daß keimungshemmenden Substanzen aus höheren Pflanzen (Blättern, Wurzeln, Früchten) eine erhebliche pflanzensoziologische Bedeutung zukomme. Diese Auffassung ist aber mit dem vorliegenden Material, das — wenn man von der Keimungsbeeinflussung durch Früchte und der von Bode [1939[2])] nachgewiesenen Beeinträchtigung der Entwicklung von *Foeniculum vulgare* L. (Fenchel) durch Blattexkrete (Absinthiin?) benachbarter Wermutpflanzen (*Artemisia absinthium* L.) absieht — ohne Rücksicht auf ökologische Gesichtspunkte gewonnen wurde, kaum zu begründen. Es liegen nämlich nur Erfahrungen über die Wirkung grüner Blätter, nicht aber der in der Natur allein wirksamen Blattstreu vor. Angesichts der beim Blattfall sehr oft eintretenden grundlegenden Verschiebungen im Gehalt der Blätter an antibiotisch wirksamen Substanzen [Winter und Willeke 1952[3])] kann nur eine Untersuchung der Blattstreu selbst Aufschluß über das Vorkommen und die Verbreitung solcher keimungshemmenden Stoffe geben. Auch die Untersuchungen von Gray und Bonner [1948[4])] über den Gehalt der Blätter von *Encelia farinosa* an keimungshemmenden 3-aldehydo-4-methoxy-acetophenon erscheinen aus dem gleichen Grunde in ihrem ökologischen Wert vorläufig als ungesichert.

Blattstreu von *Gramineen* (*Alopecurus pratensis*, *Bromus tectorum*, *Festuca arundinacea*, *Festuca glauca*, *Festuca ovina ssp. vulgaris*, *Holcus lanatus*, *Hordeum pratense*, *Melica ciliata*, *Phalaris arundinacea*, *Phalaris tuberosa*, *Phleum nodosum*) wurde im lufttrocknen Zustand grob gepulvert und auf 1 g Pulver mit 4 g kaltem Wasser vermengt, das nach 12 Std wieder abgepreßt wurde. Dieser Extrakt (1:4) wurde zur

Prüfung der Keimungsbeeinflussung bei Weizen, Hafer, Luzerne, Mohn und Kresse verwendet (angefeuchtetes Filtrierpapier in PETRI-Schalen bei 20° C). Nach 24, 48, 72, 96 und 120 Std wurden die Keimprozente und die Länge der Keimblätter bzw. Hypokotyle bestimmt.

Preßsäfte grüner Pflanzen (insgesamt von 14 *Gramineen*arten) lösten ganz generell eine starke Hemmung der Samenkeimung aller Testpflanzen aus.

Der Extrakt aus der Blattstreu (1:4) besitzt dagegen viel geringere keimungshemmende Eigenschaften. Überdies treten häufig starke keimungsbeschleunigende Effekte hervor, die sich nach 120 Std in einer Zunahme der Hypokotyllänge um etwa 50% ausdrücken können. In großen Zügen zeigen die verschiedenen Samen gegenüber den 11 Extrakten ein artspezifisches Verhalten. So ist bei Luzerne bei 8 und bei der Kresse bei 4 Extrakten eine beschleunigte Keimung zu beobachten. Dagegen fehlt bei Hafer durchweg jede Wirkung, während bei Weizen 9 Auszüge eine schwache bis deutliche Hemmung auslösen, und der Mohn schließlich durch 8 der 11 Extrakte deutlich bis stark gehemmt wird. In gewissem Umfang zeigen aber auch die Blattstreuextrakte je nach der Artzugehörigkeit entweder Hemmung oder seltener (z. B. *Hordeum pratense*) eine Förderung der Samenkeimung.

Werden diese Extrakte auf die Hälfte oder ein Viertel verdünnt (1:8 bzw. 1:16), so schlägt die Wirkung in fast allen Fällen in eine Keimungsstimulation um. Wurden bei Austestung der 11 unverdünnten Extrakte (1:4) gegen 6 Samenarten 47mal eine Verzögerung der Keimung festgestellt, so wurde jetzt nur noch in 7 Fällen eine Hemmung beobachtet. Die $p_H$-Werte der Extrakte oder $p_H$-Verschiebungen bei der Verdünnung können zur Erklärung der Effekte nicht herangezogen werden.

Bei weiteren 42 *Gramineen*arten wurden die Samen auf die mit Wasser (1:3) angefeuchtete, grob gepulverte Blattstreu ausgelegt. Infolge der höheren Konzentration der „Extrakte" ist nunmehr die Hemmung ausgeprägter und häufiger geworden im Vergleich zu den Auszügen der Konzentration 1:4. Keimungsförderung fehlt fast ganz und findet sich nur noch bei der Luzerne.

Da wir in der Natur in der Regel nur mit recht verdünnten Extrakten rechnen können, dürfen wir bei der *Gramineen*blattstreu unter natürlichen Bedingungen zumindest für die hier untersuchten Pflanzen wohl nur in Ausnahmen eine Hemmung erwarten. Keimungsförderung dürfte ökologisch gesehen wohl häufiger sein, wenn nicht gar mitunter Wirkungslosigkeit eintritt. Uns erscheint es daher bei Erörterung pflanzensoziologischer Probleme zweckmäßig, den Begriff der keimungshemmenden bzw.-fördernden Substanzen durch den Ausdruck „*keimungsaktiv*" zu ersetzen und nur bei Kenntnis der ökologisch annähernd zu erwartenden Konzentrationen von hemmenden oder fördernden Stoffen zu sprechen.

Wenn wir hier bei den verdünnten Extrakten — im ökologisch wahrscheinlich zumeist realisierbaren Konzentrationsbereich — vorwiegend Keimungsförderungen beobachten, so ist das keine Beeinträchtigung der pflanzensoziologischen Bedeutung keimungsaktiver Substanzen. Die Förderung der Keimung durch die Extrakte 1:8 schwankt nämlich — gemessen an der Länge der Hypokotyle bzw. Keimblätter nach 120 Std — für die verschiedenen Testpflanzen zwischen 300 und 0%, und schließlich ist noch in einigen Fällen eine Hemmung nachweisbar. Auch erhöht sich der selektive Wert der Gräserblattstreu durch den festen Sitz der vergilbten Blätter an der Pflanze, der einen örtlich scharf umrissenen Einflußbereich mit massierter Wirkung verbürgt.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

*Universität Bonn, Zülpicherstraße 13.*

A. G. WINTER und E. SIEVERS.

Eingegangen am 3. März 1952.

[1]) EVENARI, M.: Botanic. Rev. **15**, 153 (1949).
[2]) BODE, H. R.: Planta (Berl.) **30**, 566 (1939).
[3]) WINTER, A. G., u. L. WILLEKE: Naturwiss. **39**, 45 (1952).
[4]) GRAY, R., u. J. BONNER: Amer. J. Bot. **35**, 52 (1948).

## Über das Studium der Mitochondrien der Tumorzellen.

2. Mitteilung.

Die nachfolgend mitgeteilten kurzen Versuchsergebnisse gelten dem Problem der Zellgranula, den Mitochondrien der Tumorzellen als Mikroorganismen.

Nachdem es uns gelungen war, die hellglänzenden, lichtbrechenden Körper der Tumorzellen, die Mitochondrien, aus den Zellen zu isolieren[1]), sind wir dazu übergegangen, diese Zellgranula in Kulturlösung bei 37° zu beobachten. In Verfolgung dieser frei beweglichen Körper, der Mitochondrien, die oftmals Hantelformen und Ringformen mit Knospung zeigten, fanden sich nach mehreren Tagen der Bebrütung bei 37° in alkalischer Nährlösung überraschenderweise zahlreiche äußerst stark bewegliche, kurze und lange Stäbchen, die in Subkulturen zahlreiche Involutionsformen aufwiesen. Die Bouillon war wenig getrübt und mit zartem, schleierähnlichem Häutchen bedeckt, das am Rand nicht fest saß und bei Erschütterung zu Boden sank.

In einer früheren Mitteilung haben wir schon berichtet[1]), daß es uns gelang, in Bestätigung der Befunde von LEOPOLD[2]) und unabhängig von ihm aus malignen Tumoren sowohl vom Menschen als auch vom Tier in saurer Kulturlösung Soorhefe (Monilia albicans) zu züchten. In Erweiterung der Befunde von LEOPOLD isolierten wir auch aus Ascites und Pleurapunktat von Krebskranken diese Sproßzellen. Untersuchte man im Dunkelfeld oder im Phasenkontrast-Mikroskop diese Flüssigkeiten, so war man überrascht, welche verschiedenartigen kleinsten Körper sich hier, außerhalb der Zellelemente liegend, vorfanden.

Wir haben die Soorhefe jetzt genau studiert und die Beobachtung machen können, daß bei Zusatz von Antiformin die Zellhülle sich auflöst, dagegen die hellglänzenden Körper, die Chondriosomen, unbeeinflußt bleiben. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich auffallenderweise zwischen den Mitochondrien der Tumorzellen und den Chondriosomen der Soorhefe, morphologisch gesehen, eine weitgehende Übereinstimmung. Die bei den Mitochondrien zu findenden Hantelformen und Ringformen mit Knospen waren auch vertreten.

Diese mit Antiformin vorbehandelten Sproßzellen haben wir jetzt nach Sedimentierung und Abgießen der Antiforminlösung in alkalische Nährlösung gebracht und bei 37° bebrüten lassen. Nach mehreren Tagen trat auch hier ein schleierförmiges Häutchen der Bouillon auf, das nach Schütteln untersank. Die Bouillon war wenig getrübt und wies im mikroskopischen Bild die gleichen, stark beweglichen kurzen und langen Stäbchen auf. Wir sahen diese Keime niemals in anderen Kulturen, auch nicht bei einer Verunreinigung. Wir müssen daher die beiden Gruppen der auf diese Weise entstandenen Mikroorganismen als identisch ansehen. Hierzu sind die Beobachtungen von SCHANDERL[3]) über das Wachstum der „Chondriosomenkeime" eine eindeutige Bestätigung.

Die Befunde über diese Gleichheit der Körper, die Mitochondrien der Tumorzellen und die Chondriosomen der Sproßzellen, wären nicht vollständig, wenn wir nicht auch in Tumorzellen kleinste, bewegliche Granula beobachten könnten. In unserer letzten Mitteilung[4]) machten wir darauf aufmerksam, daß die kleinsten Partikeln von den Chondriosomen mit tanzender Bewegung in den Vakuolen der Soorhefe auftreten, die sich mit Triphenyltetrazoliumchlorid rot anfärben lassen und die Eigenschaft der Auswanderung aus den Zellen besitzen.

Auf Grund unserer Beobachtungen an den Mitochondrien der Tumorzelle und den Chondriosomen der Sproßzelle von Monilia albicans ist heute eindeutig der Beweis erbracht, daß die Mitochondrien Endosporen sind, aus denen sich Mikroorganismen entwickeln. Die in Tumorzellen oftmals zu beobachtenden kleinen und kleinsten beweglichen Partikeln sind wie die Granula der Chondriosomen nur abgesprengte Körper der Mitochondrien.

*Aus der Sero-Bakteriologischen Abteilung des Städtischen Krankenhauses Berlin-Buch (Chefarzt Dr.* W. SEYFARTH).

WOLFRAM SEYFARTH.

Eingegangen am 3. April 1952.

[1]) SEYFARTH, W.: Naturwiss. **4**, 91 (1952).
[2]) LEOPOLD, G.: Arch. Gynäk. **92**, 31 (1910).
[3]) SCHANDERL, H.: Z. mikrosk. Forsch. u. Methodik (Wien) **6**, 146 (1951).
[4]) SEYFARTH, W.: Naturwiss. **39**, 162 (1952).

Verantwortlich für den Textteil: Prof. Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG. ,Würzburg.

# Organische Chemie in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von **Hellmut Bredereck** und **Eugen Müller.**

Dritter Band: **Chemie der Phenolharze.** Von Dr. **K. Hultzsch,** Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich. VI, 193 Seiten. 1950. DM 19.60; Ganzleinen DM 22.60

Aus den Besprechungen: Die „Phenolharze", d.h. die Kondensationsprodukte von Phenolen mit vorzugsweise Formaldehyd, haben von jeher eine hervorragende Stellung eingenommen. Einmal sind sie die ersten rein synthetisch dargestellten Kunstharze überhaupt, zum anderen haben sie auf Grund ihrer vielseitigen und wertvollen Eigenschaften (u. a. der Fähigkeit zur „Härtung") sonstigen Kunstharzen und Kunststoffen erst den Weg bereitet. Unter den lacktechnisch wichtigen bzw. unentbehrlichen Kunstharzen stehen Phenolharze in modifizierter, plastifizierter Form bzw. als Alkylphenolharze usw. an vorderster Stelle. Infolgedessen dürfte auch der Lackchemiker alle Ursache haben, sich für die Chemie der Produkte zu interessieren.
Der Autor des vorliegenden Werkes hat sich in den letzten etwa 10 Jahren selbst intensiv und erfolgreichst mit der Aufklärung der komplizierten Prozesse beschäftigt, welche sich bei Umsetzungen zwischen Phenolen und Formaldehyd usw. abspielen können. Er war infolgedessen ganz besonders dazu berufen, dieses Spezialgebiet in Form einer Monographie zusammenzufassen, und hat sich dieser Aufgabe in einer Weise entledigt, die man als vorbildlich bezeichnen muß. Besonders hervorzuheben ist die zwingende Klarheit der Deduktionen und die hervorragende Herausarbeitung maßgeblicher Gesichtspunkte unter gleichzeitiger Beleuchtung scheinbar ferner liegender Beziehungen. Gerade der letztere Umstand erhebt die Arbeit über den titelmäßig festgelegten Horizont zu direkt grundlegender Bedeutung. *„Farbe und Lack"*

Vierter Band: **Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen**

Von Dr. phil. nat. **H. Henecka,** Wuppertal-Elberfeld. Mit 10 Abbildungen. VI, 409 Seiten. 1950. DM 49.60; Ganzleinen DM 52.60

Dieses Werk des bedeutenden Elberfelder Organikers bietet mehr, als der etwas speziell klingende Titel vermuten läßt. An Hand einer besonders wichtigen Körperklasse, deren einzelne Vertreter in fast allen Bereichen der organischen Chemie zu suchen sind, werden wichtige allgemeine Fragen der organischen Chemie erörtert, und die vielfältigen Reaktionsweisen der $\beta$-Dicarbonylverbindungen unter Anwendung der modernen elektronentheoretischen Auffassungen gedeutet. So geht das Buch von der in der älteren organischen Chemie üblichen beschreibenden Darstellung über zu einer erklärenden, und das Ergebnis ist ein überzeugendes Beispiel für die Fruchtbarkeit der zuerst von F. Arndt und B. Eistert begründeten Mesomerielehre. Besonders die Studierenden werden ein Werk begrüßen, in welchem organische Chemie vom modernen Standpunkt vorgetragen wird, aber auch der fertige Chemiker und Forscher wird aus seiner Lektüre vielfältige Belehrung und Anregung auch zu praktischem Weiterarbeiten gewinnen.

# Fortschritte der chemischen Forschung

Herausgegeben von **F. G. Fischer,** Würzburg, **H. W. Kohlschütter,** Darmstadt, **Kl. Schäfer,** Heidelberg. Schriftleitung: **H. Mayer-Kaupp,** Heidelberg.

*Soeben erschien:*

II. Band, 3. Heft. Mit 54 Abbildungen. 234 Seiten. 1952. DM 28.60

Inhaltsübersicht: **Das latente photographische Bild.** Seine Entstehung im Lichte der neueren Forschung. Von H. Wolff. — **Die Chemie der Polythionsäuren.** Von M. Goehring. — **Chemie und Aktinidentheorie der Transurane.** Von R. Nast und T. v. Krakkay. — **Chlorophyll.** Von A. Stoll und E. Wiedemann.

*Früher erschienen:*

II. Band, 1. Heft: Mit 72 Textabbildungen. 228 Seiten. 1951. DM 24.—

Inhaltsübersicht: **Light scattering in solutions of proteins and other large molecules.** Its relation to molecular size and shape and molecular interactions. By J. T. Edsall and W. B. Dandliker-Boston. — **Anwendung des Elektronenmikroskops in der anorganischen Chemie.** Von K. Beyersdorfer-Mosbach. — **Organische Einschlußverbindungen.** Von W. Schlenk jr.-Mannheim-Freudenheim. — **Wuchsstoffe und mikrobiologische Stoffwechselanalyse.** Von E.-Fr. Möller-Heidelberg.

2. Heft: Mit 41 Textabbildungen. 146 Seiten. 1951. DM 14.80

Inhaltsübersicht: **Die Maxima der polarographischen Stromstärke-Spannungs-Kurven.** Von M. v. Stackelberg. — **Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und -Oxydhydrate.** Von O. Glemser. — **Die Oxosynthese.** Von C. Schuster.

Die weiteren Hefte werden unter anderem Fortschrittsberichte bringen von G. O. Schenck über „Diensynthesen mit Sauerstoff", von H. Luther/R. Suhrmann über „Ultrarotspektroskopie, O. Kratky und A. Porod, „Diffuse Strahlung der Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln", O. Reitz, „Fortschritte der heterogenen Katalyse", H. J. Bielig, „Die Chemie des Sehvorgangs" u. a. m.

Aus den Besprechungen: Da es dem Chemiker unmöglich ist, sämtliche neuen Gebiete der Chemie durch Studium der Orginalliteratur zu verfolgen, ist es warm zu begrüßen, daß sich je ein Vertreter der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie zusammengetan haben, um Fortschrittsberichte herauszugeben, in denen die wesentlichen Ergebnisse wichtiger neuer Gebiete zusammenfassend behandelt werden. Den Herausgebern gelang es, nicht nur deutsche, sondern auch namhafte Wissenschaftler des Auslandes für diese Fortschrittsberichte zu gewinnen. Dadurch, daß den Übersichten über die einzelnen Gebiete ein Verzeichnis der Literatur beigefügt ist, besteht die Möglichkeit, die Arbeiten, die einen Interessenten besonders beschäftigen, nachzuschlagen und kennenzulernen ... Diese Zusammenstellung zeigt die Schwierigkeit, diese neuen Gebiete durch Studium der Originalliteratur zu verfolgen. Darum werden diese zusammenfassenden Berichte von jedem Chemiker warm begrüßt werden. *H. Staudinger in „Chemiker-Zeitung"*

**SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

*Soeben erschien:*

# Physikalisches Wörterbuch

Herausgegeben von **Wilhelm H. Westphal,** Berlin-Zehlendorf. Zwei Teile in einem Band. Mit etwa 10500 Stichwörtern und 1595 Textfiguren. VI, 1630 Seiten. 1952. Halbfranz DM 148.—

Inhaltsübersicht: Erster Teil: Stichwörter A—L. Zweiter Teil: Stichwörter M—Z. — Geschichte der Physik. — Lebensdaten der Physiker. — Tabellen. — Nachträge.

Das bewährte Physikalische Handwörterbuch von Berliner und Scheel, das zuletzt 1932 in 2. Auflage erschien, ist seit langem vergriffen. In den seitdem verflossenen 20 Jahren hat die Physik ihren seit der Jahrhundertwende eingeleiteten Fortschritt in eher noch verstärktem Tempo fortgesetzt. Insbesondere ist die Physik der Atomkerne mit ihren weltbewegenden Auswirkungen fast ganz ein Kind dieser jüngsten Zeit. Aber auch auf den meisten anderen Gebieten sind wesentliche, teilweise umwälzende neue Erkenntnisse zu verzeichnen. Als Beispiel sei nur die Physik des Weltalls genannt, der es mehr und mehr gelingt, auf dem Boden der allgemeinen Relativitätstheorie einerseits, der Atom- und Kernphysik andererseits, das Werden und den heutigen Zustand des Weltalls und der Himmelskörper zu enträtseln.

Es war deshalb nötig, ein völlig neues Werk zu schaffen, das dieser Entwicklung Rechnung trägt. Um Raum für den gewaltig angeschwollenen Stoff zu gewinnen, war eine gewisse Beschränkung auf das eigentliche Erkenntnisgut und das für die reine Forschung Wesentliche unter Verzicht auf die Behandlung rein technischer Anwendungen unumgänglich. Trotzdem hat sich die Zahl der Stichwörter mit etwa 10500 gegenüber dem Physikalischen Handwörterbuch nahezu verdoppelt.

Die Zuverlässigkeit der Darstellung wird durch die Verteilung des Stoffes auf etwa 80 Mitarbeiter gewährleistet, die als Sachverständige auf ihren Spezialgebieten bekannt sind. Ein Nachtrag bringt Ergänzungen, die noch während der Drucklegung eingingen. Ein Anhang enthält unter anderem einen kurzen Abriß der Geschichte der Physik und eine Tabelle mit den Lebensdaten von etwa 800 Physikern.

**SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

# Grundlagen der Atomphysik

**Eine Einführung in das Studium der Wellenmechanik und Quantenstatistik**

Von Dr. phil. **Hans Adolf Bauer,** Professor an der Technischen Hochschule und der Universität in Wien. Vierte, umgearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage. Mit 244 Textabbildungen. XX, 631 Seiten. 1951. Ganzleinen DM 45.—

Inhaltsübersicht: Die Teilchenstruktur der Materie. — Die Wellenstruktur der Materie. — Die Vereinigung des Teilchen- und Wellenbildes in der Wellen-(Quanten-)Mechanik. — Schrödingers Störungstheorie. — Relativistische Verallgemeinerung der Wellenmechanik (Diracsche Theorie). — Quantenstatistik. — Namen- und Sachverzeichnis.

Gegenüber der dritten ist die nunmehr erscheinende vierte Auflage bedeutend erweitert, was schon äußerlich durch das Anwachsen des Umfanges auf über 500 Seiten zum Ausdruck kommt. Auch bei der Weiterführung des Werkes hat der Verfasser das Hauptgewicht auf leichte Lesbarkeit und Verständlichkeit der Darstellung der Ideen und Rechenmethoden der Atomphysik gelegt. Im Sinne einer erschöpfenden Behandlung der einzelnen Probleme wurde nicht das Gesamtgebiet der Atomphysik mit allen Einzelfragen, sondern eine sorgfältige Auswahl der grundlegenden Probleme behandelt.

**SPRINGER-VERLAG / WIEN**

**Diesem Heft liegen zwei Prospekte des Springer-Verlages, Berlin · Göttingen · Heidelberg, bei.**

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.